This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

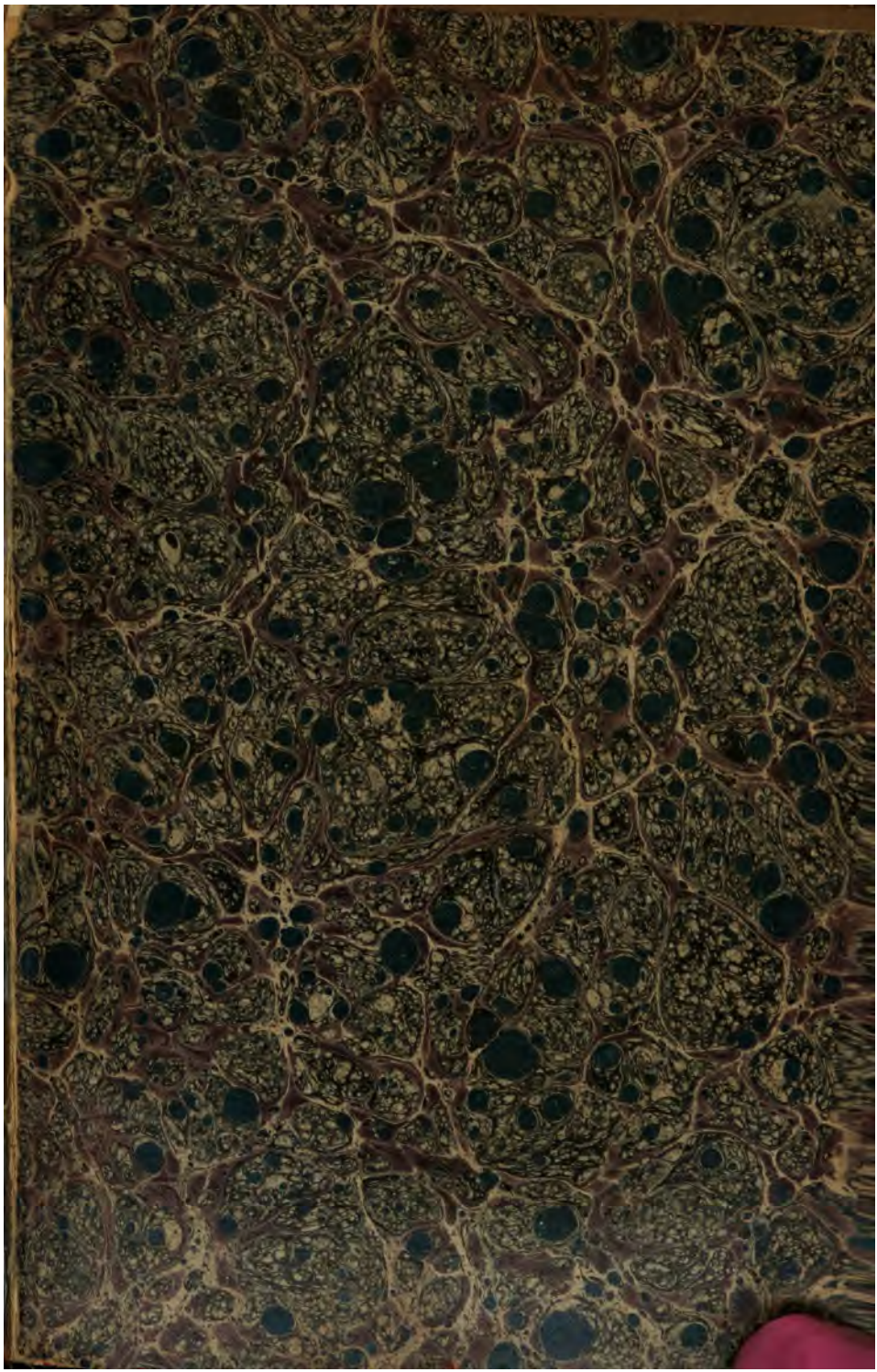
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



QC
1
.A613

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXLIV.

GENERAL LIBRARY
University
MICHIGAN

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

FÜNFTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.

VIERUNDZWANZIGSTER BAND.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1872.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN
VON
J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTVIERUNDVIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERTZWANZIGSTER.

NEBST SIEBEN FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1872.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des Bandes CXLIV der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke 1

II. Ueber Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen; von P. Groth 34

III. Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen, zunächst des Tantals, Columbits und Pyrochlors; von C. Rammelsberg 56

IV. Ueber die innere Beschaffenheit der Gase; von G. Hansemann 82

V. Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler 109

1. Zum Doppler'schen Princip S. 110.

VI. Ueber anomale Dispersion (dritte Mittheilung); von A. Kundt 128

VII. Methode zur Füllung von Barometerröhren ohne Auskochen und ohne Gefahr des Zerspringens; von H. Wild 137

VIII. Beiträge zur Mikromineralogie; von A. v. Lasaulx . . 142

(*Geschlossen am* 20. *October* 1871)

Zweites Stück.

I. Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke 161

II. Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen, zunächst des Tantalits, Columbits und Pyrochlors; von C. Rammelsberg (Schluſs) 191

Seite

III. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Brom und Chlor; von B. Budde 213
IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortsetzung X) 219
50. Ueber die chemische Zusammensetzung der Kalknatronfeldspäthe, ein Beitrag zur Lehre der Isomorphie S. 219.
V. Zur Theorie der Körperfarben; von W. Stein 260
VI. Bemerkung zu der Prioritätsreclamation des Hrn. Boltzmann; von R. Clausius 265
VII. Ueber die Wärme-Entwicklung beim Ausziehen des Kautschuks; von E. Villari 274
VIII. Ueber den Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks; von J. Schmulewitsch 280
IX. Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler 287
2. Die Aberration der Lichtbrechung.
X. Ueber die Spectra der einfachen Gase; von A. J. Ångström . 300
XI. Der Kukuksruf in akustischer Beziehung; von J. Oppel . . 307
XII. Ueber die Darstellung von Collodiumpapier; von E. Zettnow 310
XIII. Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von Thonschiefer und Dachschiefer; von F. Zirkel 319
XIV. Ueber das Gefrieren des Wassers; von J. Boussingault . 326
XV. Bemerkung über das von Hrn. Zettnow beschriebene Chromoxychlorid; von J. E. Thorpe 329
XVI. Bemerkungen zu einem Aufsatz des Hrn. Wernicke; von Schultz-Sellack 331
XVII. Chromatische Polarisation der Hagelkörner; von J. Müller . 333
XVIII. Ueber die Anwendung cylindrischer Linsen bei Spectralbeobachtungen; von L. Schönn 334
XIX. Die Wärmeverhältnisse in tönenden Luftsäulen; von H. Schneebeli 335

(*Geschlossen am 2. December* 1871.)

Drittes Stück.

I. Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von W. v. Bezold 337

Seite

II. Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler 363

3. Zur Theorie der einfach brechenden Mittel mit extraordinärem Strahle.

III. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortsetzung X) 375

51. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Orthoklase, S. 375. — 52. Ueber den Ersbyrit von Pargas, S. 384. — 53. Ueber ein Vorkommen von Sahlit in den Penninischen Alpen, S. 387. — 54. Ein interessanter Wollastonit-Auswürfling vom Monte Somma, S. 390. — 55. Ueber den Alophan von Dehrn in Nassau, S. 393.

IV. Ueber die angeblichen Dunstbläschen in der Atmosphäre; von J. Kober 395

V. Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie; von L. Pfaundler 428

VI. Eine merkwürdige Beobachtung am Goldblattelektroskop; von A. Forster 439

VII. Ueber die Einwirkung der Elektricität auf Flüssigkeitsstrahlen; von W. Beetz 443

VIII. Ueber die spectroskopische Beobachtung der Rotation der Sonne, und ein neues Reversionsspectroskop; von F. Zöllner . 449

IX. Ueber zwei neue Methoden zur Höhenmessung der Wolken; von W. Feussner 456

X. Ein einfacher Thermoregulator; von E. Reichert 467

XI. Ueber eine Bestimmungsweise der Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum; von F. J. Stamkart 470

XII. Ueber den Ton des Ohrenklingens; von J. J. Oppel . . . 476

XIII. Ungewöhnliche Ozonbildung; von Pincus 480

(*Geschlossen am* 2. *Januar* 1871.)

Viertes Stück.

I. Ueber die Spectra einiger Gase in Geiſsler'schen Röhren; von A. Wüllner 481

Nachtrag, die Einwürfe des Hrn. Ångström betreffend, S. 520.

Seite

II. Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von W. v. Bezold (Schluſs) 526

III. Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von E. Ketteler 550

4. Erweiterung des Doppler'schen Princips.

IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath (Fortetzung X, Schluſs) 563

56. Ueber Humitkrystalle von Nya Kopparberg, S. 563. — 57. Ein Fund von Gadolinit im Radauthale, S. 576 — 58. Ueber einen Zwillingskrystall. von Zinkoxyd, S. 580. — 59. Eisenkies von Chichiliane, S. 582. — 60. Ueber den Astrakanit (Simonyit) von Stäfsfurt, S. 586.

Anm. 1) Zusammensetzung des Babingtonits von Herbornseelbach, nach Dr. Jehn, S. 594. 2) Zusammensetzung des Euxenits von Hitteroe, nach Dr. Jehn, S. 595. 3) Ein zweiter Perowskit-Krystall vom Wildkreuzjoch, S. 595. 4) Zinnstein im grönländischen Kryolith, S. 596.

V. Ueber die Vertheilung der Elektricität an den Scheiben der Holtz'schen Maschine und über eine vortheilhafte Abänderung in der Einrichtung derselben; von Th. Schwedoff 597

VI. Ueber die Abschwächung der chemischen Kraft des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds bei der Reduction des Eisenoxyduloxyds durch Beimengung fremder Gase; von W. Müller 609

VII. Ueber die Verwendung des übermangansauren Kali in der galvanischen Batterie; von J. H. Koosen 627

VIII. Resonirende Flammen; von H. Planeth 639

IX. Bestimmung der horizontalen Componente des Erdmagnetismus auf chemischem Wege; von H. Schneebeli 640

X. Berichtigung zu meiner Abhandlung; von Julius Thomsen . 643

XI. Elektrischer Tourbillon; von W. Grüel 644

(*Geschlossen am* 8. *Februar* 1871.)

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. — Groth, Fig. 1, S. 37; Fig. 2 u. 3, S. 44; Fig. 4, S. 49; Fig. 5, S. 52; Fig. 6, S. 53; Fig. 7 u. 8, S. 54; Fig. 9, S. 55.

Taf. II. — Wild, Fig. 1, S. 139. — Pfaundler, Fig. 2, S. 429; Fig. 3, S. 433; Fig. 4, S. 435; Fig. 5, S. 437; Fig. 6, S. 438.

Taf. III. — Kundt, Fig. 1 u. 2, S. 133; Fig. 3, 4, 5, 6 u. 7, S. 134; Fig. 8 u. 9, S. 134; Fig. 10, 11 u. 12, S. 135. — Lasaulx, Fig. 13, 14 u. 15, S. 149; Fig. 16, 17 u. 18, S. 151; Fig. 19, S. 154; Fig. 20, S. 155; Fig. 21, S. 156; Fig. 22, 23 u. 24, S. 157; Fig. 25, S. 158.

Taf. IV. — Ketteler, Fig. 1, S. 290; Fig. 2, S. 293; Fig. 3, S. 295; Fig. 4, S. 299; Fig. 5, S. 364; Fig. 6, S. 367; Fig. 7, S. 368; Fig. 8, S. 372; Fig. 9, S. 373; Fig. 10, S. 551; Fig. 11, S. 552; Fig. 12, S. 553; Fig. 13, S. 555; Fig. 14, S. 558; Fig. 15, S. 560.

Taf. V. — Bezold, Fig. 1 u. 2, S. 341; Fig. 3 u 4, S. 342, Fig. 5 u. 6, S. 340; Fig. 7, S. 532; Fig. 8, S. 541; Fig. 9, S. 543; Fig. 10, S. 542; Fig. 11 u. 12, S. 543; Fig. 13, S. 544.

Taf. VI. — Bezold, Fig. 1 u. 2, S. 355 (daselbst irrig als Fig. 14 u. 15, ohne Tafelbezeichnung aufgeführt); Fig. 3, 4 u. 5, S. 540. — Reichert, Fig. 6 u. 7, S. 468. — Stamkart, Fig. 8, S. 470. — Schwedoff, Fig. 9, S. 597; Fig. 10, S. 599; Fig. 11, 12 u. 13, S. 603; Fig. 14, S. 604; Fig. 15, S. 605; Fig. 16, S. 606; Fig. 17, S. 607.

Taf. VII. — G. vom Rath, Siehe Erklärung S. 593.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von H. Vogelsang, Bd. CXLIII.

S. 626 Z 17 v. u. lies: leicht annehmbar statt: nicht annehmbar.
S. 630 Z. 16 v. o. lies: der Krystalliten durch eine Modification statt: des Krystalliten durch seine Modification.
S. 631 Z. 12 u. 13 v. u. lies: uns ... dieser Wörter statt: nur ... dieses Wortes.

1871. ANNALEN No. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIV.

I. *Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

Vor einiger Zeit habe ich in einer Abhandlung »Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektricität«[1]) zu zeigen gesucht, wie man eine Reihe von Bewegungserscheinungen, welche die strömende Elektricität hervorruft, auf einfache Weise erklären kann, wenn man eine Erregung von Elektricität nicht nur beim Contact von Metallen, sondern überhaupt beim Contact zweier hetero gener Körper annimmt. Diese Annahme, welcher man meiner Meinung nach consequenter Weise machen mufs, sobald sich keine bestimmten Gränzen zwischen den verschiedenen Stoffen in Bezug auf ihr elektrisches Verhalten ziehen lassen, erlaubt nun auch die Vorgänge bei der Elektricitätsleitung durch Elektrolyten in ähnlicher Weise aufzufassen, wie die in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Erscheinungen. Die folgende Mittheilung, welche, die Versuche mit dem Thomson'schen Elektrometer ausgenommen, schon vor sechs Jahren niedergeschrieben wurde, ist eine Fortsetzung der früheren und soll zeigen, in wie weit die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung nachgewiesen werden kann.

Wenn es auch nicht gelingt bei der Unkenntnifs der Gröfse des Reibungswiderstandes und der Elektricitätserregung beim Contact der Molecüle sämmtliche Erscheinungen der Elektrolyse, z. B. das Faraday'sche Gesetz, vorher zu sagen (welcher Vorwurf übrigens meines Wissens

1) Pogg. Ann. Bd. 113. 1861. S. 513 sqq.

sämmtliche bisher aufgestellten Theorien treffen dürfte), so ist dieſs doch bei einer groſsen Reihe von Erscheinungen der Fall, ohne daſs man nöthig hätte neue Hypothesen zu Hülfe zu nehmen.

§. 52.

Man stelle sich zunächst einen Elektrolyten vor von linearen Dimensionen, durch welchen ein constanter elektrischer Strom in der Richtung der positiven x flieſst. Unter einem Elektrolyten ist dabei ein Körper verstanden, der eine Aenderung seiner chemischen Beschaffenheit an einer oder mehreren Stellen erleidet, wenn ein elektrischer Strom durch denselben hindurchgeht. Um die Vorstellung zu fixiren soll ein Salz, z. B. Chlornatrium in einem Lösungsmittel, etwa Wasser, gelöst, dieser Elektrolyt seyn.

Kein Stoff in der Natur ist ein vollkommner Isolator. Alle Stoffe ohne Ausnahme sind Leiter der Elektricität wie die Metalle, nur setzen sie der Bewegung der elektrischen Flüssigkeit ein gröſseres Hinderniſs entgegen wie die Metalle. Ob auſserdem noch eine andere Leitung, eine sogenannte elektrolytische möglich ist, ist eine andere Frage, die die weitere Untersuchung zu lösen hat.

Vorausgesetzt wird, daſs jedem der beiden Theilmolecüle, aus dem ein Gesammtmolecül des Elektrolyten besteht, also hier jedem Molecül Chlor und jedem Molecül Natrium eine bestimmte Quantität freier Elektricität zukommt, und zwar soll jedes Natrium-Molecül die freie Elektricitätsmenge ε, jedes Chlor-Molecül die freie Elektricitätsmenge ε haben.

Diese freie Elektricität rührt her von der verschiedenen Anziehung, die Natrium, Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, die sich gleichzeitig nebeneinander an derselben Stelle des Raumes vorfinden, auf die beiden elektrischen Flüssigkeiten ausüben. Wie bei der Erregung der Elektricität durch den Contact verschiedenartiger Metalle kann diese Anziehung, also auch die freie Elektricität jedes Theilmolecüles, von der Temperatur der sich berührenden Körper

abhängen, und kann mit der Beschaffenheit des Lösungsmittels sich ändern. Gröfse und Vorzeichen der beiden Elektricitätsmassen ε und ε' bleiben noch zu bestimmen, können aber im allgemeinen beide gleich oder verschieden seyn.

Eine jede der beiden Elektricitätsmassen wird mit einer Kraft bewegt werden

$$-\frac{dV}{dx}\varepsilon \text{ und } -\frac{dV}{dx}\varepsilon',$$

wo die Kraft positiv in der Richtung der positiven x gerechnet ist, und V das Potential der freien Elektricität für den betreffenden Querschnitt des Leiters bezeichnet. Innerhalb desselben Querschnitts des linearen Leiters ist das Potential V constant, und rührt bei den Elektrolyten, ebenso wie bei den Metallen nur von der freien Elektricität her, die sich an der Oberfläche des Leiters befindet. (Vergl. §. 57 u. flg.). Innerhalb des Leiters befindet sich zwar auf den verschiedenen Theilmolecülen freie Elektricität; es liegen aber an derselben Stelle im Raum gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmassen so nahe bei einander, dafs sie gleiche und entgegengesetzte Wirkung ausüben und sich also in ihrer Wirkung auf andere entfernt liegende Elektricitätstheilchen zerstören. Wenn ein *constanter* elektrischer Strom durch den Leiter fliefst, ist es dabei für die vorliegenden Betrachtungen vollkommen gleichgültig, ob die freie Elektricität an der äufseren Oberfläche des Leiters sich durch mechanische Verschiebung von Flüssigkeitstheilchen, welche Träger der Elektricität sind, oder auf andere Weise angesammelt hat.

Da die auf den einzelnen Molecülen befindlichen Elektricitätsmengen sich nur langsam oder schwierig von einem Molecül zu einem anderen begeben können, so werden die Elektricitätsmengen ε und ε' die Theilmolecüle (Ionen), an denen sie haften, mit sich fortziehen, und wegen der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit werden beide sehr bald eine constante mittlere Geschwindigkeit annehmen.

Diese constanten Geschwindigkeiten

$$(1) \qquad v = -C \cdot \frac{dV}{dx} \varepsilon \text{ und } v' = -C' \frac{dV}{dx} \varepsilon'$$

werden die Richtung der auf die elektrischen Massen ε und ε' wirkenden Kräfte haben, und mit diesen Massen ihr Vorzeichen, d. h. also ihre Richtung ändern. Die Constante C, welche die Geschwindigkeit eines solchen materiellen Theilmolecüls und der daran haftenden Elektricitätsmenge ε bestimmt, hängt aufser von der Gröfse der bewegten Masse auch von der Reibung gegen die umgebende Flüssigkeit und der gröfseren oder geringeren Schwierigkeit ab, mit der sich die elektrische Masse ε von dem materiellen Theilmolecüle selbst trennt.

Die Kraft, mit welcher die beiden Theilmolecüle, hier also Chlor und Natrium, getrennt werden, kann proportional der relativen mittleren (vergl. §. 54) Geschwindigkeit beider Theilmolecüle gesetzt werden und ist bei einem bestimmten Abstand derselben

$$(2) \qquad K = A(v - v') = -\frac{dV}{dx}(B\varepsilon - B'\varepsilon'),$$

wo A und $B = AC$ Constante bedeuten.

Nennt man q den Querschnitt, λ die Leitungsfähigkeit der ganzen Flüssigkeit, i die Stromintensität, so ist [1])

$$(3) \qquad \frac{dV}{dx} = -\frac{i}{\lambda q}$$

und es wird

$$(4) \qquad K = \frac{i}{q} \cdot \frac{B\varepsilon - B'\varepsilon'}{\lambda},$$

d. h. *die Kraft, welche die Theilmolecüle oder die sogenannten Ionen desselben Elektrolyten zu trennen strebt, ist um so gröfser, je gröfser die Stromdichtigkeit ist*, wenn man unter Stromdichtigkeit wie gewöhnlich den Quotienten aus Stromintensität und Querschnitt versteht.

Es würden darnach Stoffe, die für bestimmte Ströme Isolatoren sind, bei passender Vergröfserung der Stromdich-

1) Vergl. Pogg. Ann. Bd. 113, S. 586 §. 46 und Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 75, S. 191.

tigkeit $\frac{i}{q}$ Leiter werden, und eine Zersetzung erleiden. Die letztere würde eintreten, sobald die Kraft K gröfser als die Anziehung wird, welche in Folge der chemischen Molecularkräfte die beiden Theilmolecüle auf einander ausüben.

§. 53.

Angenommen, es rühre der elektrische Strom i in dem linearen Leiter, dem elektrolysirten Flüssigkeitsfaden, von einer $n$gliedrigen Grove'schen Säule her. G sey die elektromotorische Kraft eines Elements, l die Länge des vom Strom durchflossenen Flüssigkeitsfadens, W der Widerstand der metallischen Leitung und der Kette, so ist nach dem Ohm'schen Gesetz

$$i = \frac{nG}{\frac{l}{\lambda q} + W}$$

und diesen Werth in die Gl. 4 eingesetzt, giebt

$$(5) \qquad K = \frac{nG}{l + W.\lambda q}(B\varepsilon - B'\varepsilon').$$

Ist der Widerstand W, wie das häufig der Fall ist, sehr klein gegen den Widerstand der elektrolysirten Flüssigkeitssäule, so geht der Ausdruck 5 über in

$$(6) \qquad K = \frac{nG}{l}(B\varepsilon - B'\varepsilon').$$

die Kraft, welche die Theilmolecüle (die Ionen) zu trennen strebt, nimmt also mit der elektromotorischen Kraft der angewandten Kette zu, ist umgekehrt proportional der Länge des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens, aber unabhängig von dem Querschnitt desselben und der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit.

Ist der Widerstand der Kette und der metallischen Leitung gegen den Widerstand des elektrolysirten Flüssigkeitsfadens nicht zu vernachlässigen, so ist die Kraft K noch kleiner, als der Ausdruck 6 angiebt.

Dabei hängt diese Kraft wesentlich von ε und ε' ab. Hat man es mit festen Körpern zu thun, wo die Theilmolecüle sehr schwer oder gar nicht beweglich sind, und die Constanten BB' den Werth 0 haben, so ist auch $K = 0$, es findet keine elektrochemische Zersetzung des Gesammtmolecüls statt.

§. 54.

Wenn nun jedes Chlor- und jedes Natrium-Molecül mit einer gewissen Geschwindigkeit sich bewegt, so wird die relative Geschwindigkeit dieser Theilmolecüle durch die anziehenden Kräfte, die Chlor und Natrium auf einander ausüben, verzögert werden. Andererseits wird aber die Anziehung gegen die benachbarten Natrium- oder Chlor-Theilchen des folgenden respective vorhergehenden Gesammtmolecüls diese Geschwindigkeit in gleichem Maafse wieder vermehren. Man kann also annehmen, dafs, wenn überhaupt der Elektrolyt zersetzt wird, und die Elektricität elektrolytisch leitet, die Theilchen mit einer mittleren constanten relativen Geschwindigkeit an einander vorbeigehen werden.

Sind in der Volumeneinheit Flüssigkeit α Gewichtstheile Natrium und α' Chlor enthalten, so stehen α und α' im Verhältnifs der chemischen Aequivalentgewichte zu einander. Ist M die ganze Menge des einen Ionen Natrium, und M' die des anderen Chlor, die in der Richtung der positiven x auf der Längeneinheit des Flüssigkeitsfadens fortgeführt werden, so hat man

$$(7) \quad \begin{cases} M = q\alpha v = -C\varepsilon \cdot q\alpha \cdot \dfrac{dV}{dx} \\ M' = q\alpha' v' = -C'\varepsilon' \cdot q\alpha' \cdot \dfrac{dV}{dx} \end{cases}$$

oder für $\frac{dV}{dx}$ seinen Werth aus Gleichung (3) gesetzt:

$$(8) \quad \begin{cases} M = i\alpha \dfrac{C\varepsilon}{\lambda} \\ M' = i\alpha' \dfrac{C'\varepsilon'}{\lambda} \end{cases}$$

wo die Werthe M und M' ebenso, wie die betreffenden ε oder ε', positiv oder negativ seyn können.

In der Mitte des Flüssigkeitsfadens wird die Zusammensetzung und Concentration nicht geändert, denn für jede Menge M oder M', die aus einem Querschnitt austritt, tritt von der anderen Seite aus dem benachbarten Querschnitt dieselbe Menge M oder M' wieder ein. Anders ist es aber an den Elektroden, an den Enden des Flüssigkeitsfadens, wo der elektrische Strom ein- und austritt. Hier können je nach der Richtung der Bewegung, oder was dasselbe ist, je nach dem Vorzeichen von M oder M' Natrium- oder Chlor-Molecüle sich ansammeln oder fortgeführt werden.

Für den Moment weifs man über Vorzeichen und Gröfse von M und M' nichts. Angenommen nun, beide wären positiv, und die Anzahl fortgeführter Aequivalente Natrium gröfser, als die Anzahl fortgeführter Aequivalente Chlor oder

$$M > \frac{\alpha}{\alpha'} M'.$$

Im letzten Querschnitt, wo der elektrische Strom aus dem Flüssigkeitsfaden austritt, werden M' Gewichtstheile Chlor mit $\frac{\alpha}{\alpha'} M'$ Gewichtstheilen Natrium zusammentreten, und sich damit zu $\left(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}\right) M' = \mu$ Gewichtstheilen neutralen Salzes verbinden. Es bleiben dann im letzten Querschnitt

$$(9\,a) \qquad m = M - \frac{\alpha}{\alpha'} M'$$

Gewichtstheile Natrium unverbunden, d. h. sie werden hier ausgeschieden auf der positiven Seite der x an der sogenannten negativen Elektrode oder Kathode.

Gleichzeitig sind aus dem ersten Querschnitt des Flüssigkeitsfadens in der Zeiteinheit M Gewichtstheile Natrium ausgetreten und von dem mit ihnen verbunden gewesenen $\frac{\alpha}{\alpha'} M$ Gewichtstheilen Chlor sind nur M' Gewichtstheile

fortgeführt worden. Es bleiben also $\frac{\alpha}{\alpha'} M - M'$ Gewichtstheile Chlor unverbunden an der positiven Elektrode oder Anode zurück; bezeichnet man diese mit m', so ist

$$(9\,b) \qquad m' = -\frac{\alpha'}{\alpha}\left(M - \frac{\alpha}{\alpha'} M'\right)$$

wo das negative Vorzeichen bedeutet, dafs m' auf der negativen Seite der x an der Anode abgeschieden wird.

Der erste Querschnitt des Flüssigkeitsfadens ist dabei um $\left(1 + \frac{\alpha'}{\alpha}\right) M$ Gewichtstheile neutralen Salzes ärmer geworden. Nennt man also μ respective μ' die Gewichtstheile, um welche die Flüssigkeit an der Kathode respective der Anode in der Zeiteinheit reicher geworden ist, so wird

$$(10) \qquad \begin{cases} \mu = \left(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}\right) M' \\ \mu' = -\left(1 + \frac{\alpha}{\alpha'}\right) M. \end{cases}$$

Sind M und M' beide negativ, so bleiben die Gll. 9 und 10 noch bestehen, nur sind dann m und μ negativ, m' und μ' positiv, d. h. m' ist die an der Kathode, m die an der Anode abgeschiedene Menge von Theilmolecülen, und an der Kathode ist die Concentration der Flüssigkeit geringer, an der Anode gröfser geworden.

Die Gll. 9 und 10 gelten ferner auch noch für den Fall, und diefs ist beläufig bemerkt, derjenige, welcher am häufigsten vorzukommen scheint, dafs beide Theilmolecüle nach verschiedenen Seiten durch den elektrischen Strom bewegt werden, dafs also M und M' entgegengesetztes Vorzeichen haben. Ist M' negativ, so ist auch μ negativ, d. h. abgesehen von der ausgeschiedenen oder zersetzten Menge Theilmolecüle erleidet sowohl an der positiven, wie an der negativen Elektrode die Flüssigkeit eine Abnahme der Concentration.

Aus den Gll. 9 und 10 ergiebt sich also folgendes: Haben M und M' entgegengesetzte Vorzeichen, so ist immer

$$(11\,a) \qquad M < m \qquad M' < m'$$

und die Concentration der Flüssigkeit nimmt ab. Haben M und M' dasselbe Vorzeichen, so ist

(11 *b*) $\qquad m < M \qquad m' < M'$

und die Concentration der Flüssigkeit an einer Elektrode nimmt zu, an der anderen ab. Die Zunahme erfolgt an der Elektrode, nach der die gröfsere Aequivalenten-Zahl von Theilmolecülen durch den Strom getrieben wird.

Die beiden Gll. 9 lassen sich auch schreiben

$$\alpha' m = \alpha' M - \alpha M'$$
$$\alpha m' = -\alpha' M + \alpha M'$$

oder mit Berücksichtigung von Gleichung 7

(12)
$$m = q \cdot \alpha (v - v')$$
$$m' = -q \cdot \alpha (v - v')$$

d. h. *die ausgeschiedenen Mengen der Ionen sind proportional der relativen mittleren Geschwindigkeit, mit der sich die Theilmolecüle in der Flüssigkeit aneinander vorbeibewegen.*

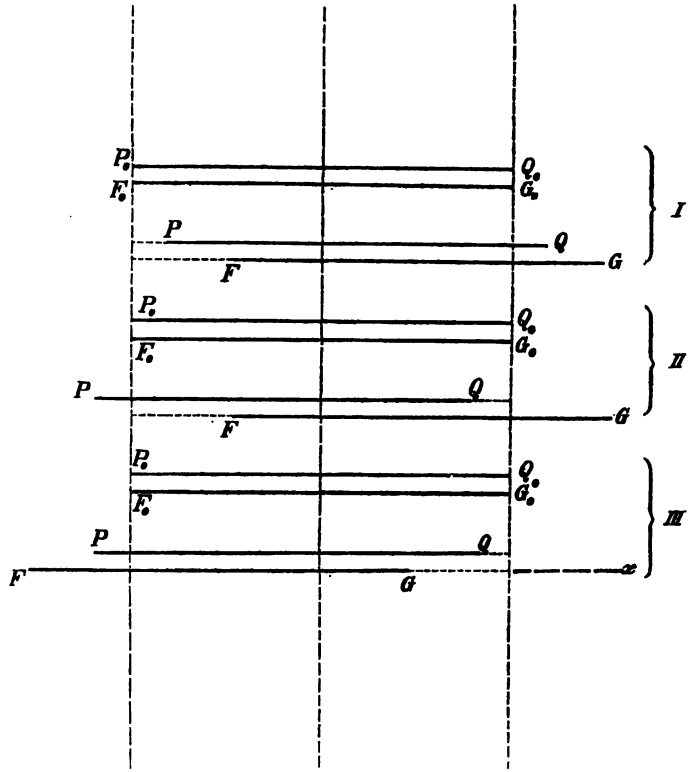
Durch umstehende geometrische Construction kann man sich von dem Vorgang eine Vorstellung machen.

Es repräsentire die Linie

$F_0 G_0$ die Aequivalentzahl der Natrium-Molecüle des Flüssigkeitsfadens

$P_0 Q_0$ die Aequivalentzahl der zugehörigen Chlor-Molecüle ehe der elektrische Strom auftritt. Nachdem dieser eine Secunde lang durch die Flüssigkeit geströmt ist, ist $F_0 G_0$ in die Lage FG, $P_0 Q_0$ in die Lage PQ gekommen. Die mittlere punktirte Linie senkrecht zur x Axe bezeichnet irgend einen festgedachten Querschnitt, gegen welchen die Verschiebung beobachtet wird. Der auf der x Axe gemessene Abstand der Punkte $P_0 P$ oder $F_0 F$ repräsentirt die ganze Aequivalentenzahl der durch den festen Querschnitt bewegten Theilmolecüle, der Abstand der Punkte PF oder GQ die Anzahl der an der Anode oder Kathode abgeschiedenen Aequivalente, der Abstand der Punkte $F_0 F$ und $Q_0 Q$ die Anzahl Aequivalente Salz, um welche

die Concentration an den Elektroden zu oder abgenommen hat.



Die drei Figuren beziehen sich auf

I	$M > 0$	$M' > 0$
II	$M > 0$	$M' < 0$
III	$M < 0$	$M' < 0$.

§. 55.

Bei den Flüssigkeiten, welche elektrolysirt werden, besteht die durch dieselben strömende Elektricitätsmenge aus zwei Theilen. Der eine Theil sind die Elektricitätstheilchen, die von einem Molecül an das andere benachbarte abgegeben werden, die mit sogenannter metallischer Leitung durch die Flüssigkeit hindurchgehen; der andere Theil sind

die Elektricitätstheilchen, welche von materiellen Molecülen getragen in der Flüssigkeit fortbewegt werden [1]). Der erste Theil ist nun im Vergleich mit dem zweiten aufserordentlich gering, so gering, dafs manchmal sogar die Existenz dieser sogenannten metallischen Leitung der Flüssigkeiten geleugnet worden ist [2]). Man kann daher mit genügender Annäherung als die gesammte Menge der bewegten Elektricität diejenige betrachten, welche haftend an den materiellen Molecülen sich mit diesen gleichzeitig bewegt.

Nennt man p die Anzahl der in der Volumeneinheit Flüssigkeit enthaltenen Salzmolecüle, a und a' die Aequivalentgewichte der Theilmolecüle, so ist

$$(13) \qquad \alpha = pa \qquad \alpha' = pa'$$

und die Gll. 8 gehen über in

$$(14) \qquad \begin{cases} \frac{M}{a} = i\frac{p}{\lambda} C\varepsilon \\ \frac{M'}{a'} = i\frac{p}{\lambda} C'\varepsilon' \end{cases}$$

$\frac{M}{a}$ ist dann die Anzahl von Theilmolecülen, die zur Kathode, $\frac{M'}{a'}$ die Anzahl von Theilmolecülen, die zur Anode

1) Vergl. Kohlrausch und Weber, Elektrodynamische Maafsbestimmungen. Abh. d. K. S. G. d. Wissensch. Bd. V S. 272. Faraday, *Phil. Mag.* (4) X, 1855, S. 107.

2) Anm. Aus der einfachen Thatsache, dafs kein Körper vollkommen isolirt, folgt schon, dafs alle ein Leitungsvermögen in derselben Art, wie die Metalle besitzen müssen. Kein festes Salz, welches vom elektrischen Strom nicht zersetzt wird, isolirt vollkommen, und man müfste also, falls die oben ausgesprochene Bemerkung unrichtig wäre, die wunderliche Annahme machen, dafs die blofse Aenderung des Aggregatzustandes bei einer Reihe (elektrolysirbarer) Verbindungen die Eigenschaft, ein sogenanntes metallisches Leitungsvermögen zu besitzen, zerstörte, dagegen bei anderen (nicht elektrolysirbarer) Verbinduugen dürfte eine solche Aenderung des Leitungsvermögens nicht eintreten (Vergl. Ueber das Leitungsvermögen von Chlorblei und Bleioxyd, Buff, Liebig's Annalen Bd. 100, 1859, S. 285). Wahrscheinlich ist auch das Faraday'sche Gesetz nicht in aller Strenge richtig; die Abweichungen sind aber jedenfalls so klein, dafs sie noch weit innerhalb der Gränzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegen.

in der Zeiteinheit fortgeführt werden. Jedes dieser Theilmolecüle ist Träger einer Elektricitätsmenge ε oder ε' und gehen also durch den Querschnitt des Flüssigkeitsfadens in der Zeiteinheit die Elektricitätsmengen

$$(15) \qquad \begin{cases} \frac{M}{a}\varepsilon = i\frac{p}{\lambda}C\varepsilon^2 \\ \frac{M'}{a'}\varepsilon' = i\frac{p}{\lambda}C'\varepsilon'^2 \end{cases}$$

Je nach dem Vorzeichen von ε und ε' können sie positiv oder negativ seyn, und besitzen im allgemeinen verschiedene Gröfse.

Bei den elektrischen Strömen in Metallen nimmt man dagegen, hiervon abweichend, an, dafs dieselbe Menge positiver Elektricität in einer Richtung durch einen bestimmten Querschnitt fliefst, wie negative Elektricität in der entgegengesetzten Richtung [1]). Dafs sich trotzdem zwischen der Wirkung desselben elektrischen Stromes, mag er durch ein Metall oder durch einen Elektrolyten fliefsen, kein Unterschied hat wahrnehmen lassen [2]), ist in voller Uebereinstimmung mit anderen Erscheinungen, z. B. dem Entladungsstrom der Leidener Batterie, wo sich auch kein Unterschied zeigt, mag die Quantität $+e$ in der einen, oder $-e$ in der entgegengesetzten Richtung durch den Leiter strömen. Nennt man i die Stromintensität in einen metallischen Leiter, so würde dies heifsen, durch einen Querschnitt des Metalls strömt in der Zeiteinheit die positive Elektricitätsmenge $+i$ in der einen, und $-i$ in der entgegengesetzten Richtung. Die ganze Quantität positiver und negativer Elektricität, die in der Zeiteinheit denselben Querschnitt passirt, ist also $2i$. Es mufs daher die ganze in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Flüssigkeitsfadens geführte Elektricitätsmenge $= 2i$ gesetzt werden, und man hat

$$(16a) \quad 2i = \frac{M}{a}\varepsilon + \frac{M'}{a'}\varepsilon' = i\frac{p}{\lambda}(C\varepsilon^2 + C'\varepsilon'^2)$$

1) Vergl. Kirchhoff, Pogg. Ann. Bd. 78, S. 509.

2) Kohlrausch, Pogg. Ann. 97, 1856, S. 559. Vergl. auch §. 69.

wobei es auf das Vorzeichen von ε und ε' also gar nicht ankommt.

Setzt man aus den Gll. 13 und 14 die Werthe für M, M', α, α' in die Gll. 9 ein, so wird

$$(17\,a) \qquad \frac{m}{a} = \frac{m'}{a'} = i\frac{p}{\lambda}(C\varepsilon - C'\varepsilon')$$

wo das negative Zeichen bei $\frac{m'}{a'}$ für die an der Anode abgeschiedenen Theilmolecüle fortgelassen ist.

$\frac{m}{a}$ ist die an der Kathode in der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl von Theilmolecülen, deren jedes Träger einer Elektricitätsmenge ε ist. Dem Metall, aus welchem die Kathode gebildet, wird dadurch die Elektricitätsmenge $Q = \frac{m}{a}\varepsilon$ mitgetheilt. Ebenso wird an das Metall der Anode von den $\frac{m'}{a}$ an ihm abgeschiedenen Theilmolecülen die Elektricitätsmenge $Q' = \frac{m'}{a'}\varepsilon'$ abgegeben werden und man hat:

$$(18\,a) \qquad \begin{cases} Q = \frac{m}{a}\varepsilon = i\frac{p}{\lambda}(C\varepsilon - C'\varepsilon')\varepsilon \\ Q' = \frac{m'}{a'}\varepsilon' = i\frac{p}{\lambda}(C\varepsilon - C'\varepsilon')\varepsilon' \end{cases}$$

Diese Elektricitätsmengen können wieder, je nach dem Vorzeichen von ε oder ε', positiv oder negativ seyn.

Nennt man J die Stromintensität in dem Metalldraht, der den elektrischen Strom der Flüssigkeit zu oder von ihr fortführt, so ist nach den Bemerkungen im Anfange dieses Paragraphen der Zuwachs an Elektricität, den der erste Querschnitt der metallischen Kathodenplatte in der Zeiteinheit erfährt $= -2J$ und der Zuwachs des letzten Querschnitts der metallischen Anodenplatte $= +2J$.

Soll auf diesen metallischen Elektroden sich keine freie Elektricität ansammeln (Vergl. §. 57 und 68), so mufs

$$(19\,a) \qquad Q - 2J = 0 \quad Q' + 2J = 0$$

seyn.

Vorausgesetzt ist bei dieser Betrachtung, dafs nur Gesammtmolecüle *eines* Salzes zersetzt werden. Werden mehrere Salze und gleichzeitig das Lösungsmittel zersetzt, so hat man statt der Gll. 16*a*, 17*a*, 18*a* und 19*a*, wenn man die verschiedenen Constanten für die verschiedenen zersetzten Stoffe durch den Index r unterscheidet, die allgemeineren Gleichungen:

$$(16)\quad 2i = \sum_r \left(\frac{M_r}{a_r}\varepsilon_r + \frac{M_r'}{a_r'}\varepsilon_r'\right) = \frac{i}{\lambda}\sum_r p_r (C_r\varepsilon_r^2 + C_r'\varepsilon_r'^2)$$

$$(17)\quad \frac{m_r}{a_r} = \frac{m_r'}{a_r'} = \frac{i}{\lambda} p_r (C_r\varepsilon_r - C_r'\varepsilon_r')$$

$$(18)\quad \begin{cases} \sum_r Q_r = \sum_r \frac{m_r}{a_r}\varepsilon_r = \frac{i}{\lambda}\sum_r p_r (C_r\varepsilon_r - C_r'\varepsilon_r')\,\varepsilon_r' \\ \sum_r Q_r' = \sum_r \frac{m_r'}{a_r'}\varepsilon_r' = \frac{i}{\lambda}\sum_r p_r (C_r\varepsilon_r - C_r'\varepsilon_r')\,\varepsilon_r' \end{cases}$$

$$(19)\quad \sum_r Q_r = 2J \qquad \sum_r Q_r' = -2J$$

wo die $\sum_r$ über alle r verschieden chemische Verbindungen, die gleichzeitig in der Flüssigkeit zersetzt werden, auszudehnen sind.

Die Gleichungen gelten sogar noch, wenn ein Gesammtmolecül einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom nicht zersetzt wird. Bezeichnet man den betreffenden Werth von r für ein solches Gesammtmolecül mit ϱ, so hat man, da beide Theilmolecüle sich mit derselben Geschwindigkeit bewegen müssen, nach Gl. 7

$$(20)\quad C_\varrho\varepsilon_\varrho = C_\varrho'\varepsilon_\varrho'$$

oder die beiden Gröfsen ε_ϱ und ε_ϱ' müssen dasselbe Vorzeichen haben. Aus den Gll. 20, 14 und 17 folgt dann

$$\frac{M_\varrho}{a_\varrho} = \frac{M_\varrho'}{a_\varrho'} \qquad \frac{m_\varrho}{a_\varrho} = \frac{m_\varrho'}{a'_\varrho} = 0.$$

Da ferner in jedem Volumen der ganzen Flüssigkeit gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität seyn müssen, so wird

$$(21)\quad \sum_r p_r (\varepsilon_r + \varepsilon_r') = 0$$

wo die Summe über alle r in der Flüssigkeit vorhandenen Stoffe oder Salze auszudehnen ist, auch auf die, deren Gesammtmolecüle nicht zersetzt werden.

Ist die Stromintensität in der Flüssigkeitsäule dieselbe, wie in dem metallischen Theile der Leitung, wie es der Versuch zeigt (Vergl. §. 69), so ist

(22) $$i = J.$$

Wenn durch mehrere an einander gränzende Flüssigkeiten derselbe elektrische Strom geleitet wird, so dafs er eine Flüssigkeit nach der anderen durchfliefst, so erscheinen in dem Falle an der Gränze der verschiedenen Elektrolyte keine freien Theilmolecüle, wenn die an der Káthode der einen Flüssigkeit abgeschiedenen Theilmolecüle mit den an der Anode der benachbarten Flüssigkeit abgeschiedenen wieder eine chemische Verbindung bilden können.

Daraus folgt dann das berühmte Faraday'sche elektrolytische Gesetz [1]), dafs die an den Elektroden in der Zeiteinheit abgeschiedene Anzahl von Aequivalenten (Theilmolecülen) ein Maafs für die in derselben Zeit durch den Leiter geflossene Elektricitätsmenge ein Maafs für die Stromintensität ist [2]). Diefs Gesetz gilt auch, wenn verschiedene Stoffe gleichzeitig zersetzt werden in einer Flüssigkeit. Darnach wäre also, wenn die Einheit der Stromintensität passend gewählt ist:

(23) $$\sum_r \frac{m_r}{a_r} = i$$

1) Faraday, *exper. res.* §. 377. 504 bis 5. 783 sqq.

2) Anm. Die Ausnahmen von diesem Gesetze z. B. die Abscheidung von 2 Aequ. Kupfer [1]) oder $\frac{1}{2}$ Aequ. Zinn [2]) auf 1 Aequ. Silber im Voltameter sind nur scheinbar, und beruhen meistentheils auf secundärer chemischer Wirkung, der Reduction von Metall durch 1 Aeq. Wasserstoff.

1) Matteucci, *Bibl. univ.* XXI.
Becquerel, *Ann. de chim.* (3) XI, S. 162.
Magnus, Pogg. Ann. 102. 1857. S. 41.
Buff, Liebig's Ann. 110. 1859. S. 268.

2) Hittorf, Pogg. Ann. 106. 1859. S. 397.

oder mit Berücksichtigung von Gl. 17, die auch noch gilt, wenn man die Summen nach sämmtlichen r nimmt:

$$\lambda = \sum_r p_r (C_r \varepsilon_r - C_r' \varepsilon_r') \tag{24}$$

Setzt man:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= p_1 (C_1 \varepsilon_1 - C_1' \varepsilon_1') \\ \lambda_2 &= p_2 (C_2 \varepsilon_2 - C_2' \varepsilon_2') \\ &\vdots \\ \lambda_r &= p_r (C_r \varepsilon_r - C_r' \varepsilon_r'), \end{aligned} \tag{25}$$

so würden $\lambda_1 \lambda_2 \ldots \lambda_r$ die partielle specifische Leitungsfähigkeit der 1sten, 2ten .. r^{ten} in der gesammten Flüssigkeit enthaltenen chemischen Verbindung bezeichnen, und es ist

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots \lambda_r. \tag{26}$$

Die specifische Leitungsfähigkeit der gesammten Flüssigkeit ist gleich der Summe der partiellen specifischen Leitungsfähigkeiten der einzelnen Bestandtheile.

Aus Gl. 25 und 17 folgt:

$$\frac{m_1}{a_1} = i\frac{\lambda_1}{\lambda} \quad \frac{m_2}{a_2} = i\frac{\lambda_2}{\lambda} \ldots \frac{m_r}{a_r} = i\frac{\lambda_r}{\lambda} \tag{27}$$

d. h. von den einzelnen Bestandtheilen der ganzen Flüssigkeit wird gleichzeitig eine verschiedene Anzahl von Aequivalenten zersetzt, je nach dem Verhältnifs der partiellen Leitungsfähigkeit der einzelnen Bestandtheile zu der specifischen Leitungsfähigkeit der ganzen Flüssigkeit.

§. 56.

Wenn bei der gewöhnlichen Auffassung der Elektrolyse und auch in der hier besprochenen Anschauung von derselben der elektrische Strom, wenn nicht ganz, so doch hauptsächlich von denjenigen Elektricitätstheilchen herrührt, die getragen von den materiellen Molecülen mit diesen gleichzeitig sich bewegen, so müssen trotz dieser verschiedenen Art der Leitung die Elektrolyten doch denselben Gesetzen der Stromverbreitung unterworfen seyn, wie die Metalle. Es müssen für sie das Ohm'sche Gesetz und die Kirchhoff'schen Sätze über Stromverzweigung[1]) gelten,

1) Pogg. Ann. 64. 1845. S. 513.

und das Potential der freien Elektricität mufs, wenn man es mit einem linearen Leiter zu thun hat, innerhalb desselben Querschnitts constant seyn.

Das Ohm'sche Gesetz ist für elektrolysirbare Flüssigkeiten so viel geprüft worden bei unverzweigter Leitung, dafs dasselbe als hinlänglich bewiesen angenommen werden kann.

Die Gesetze der Stromverzweigung dagegen scheinen in einem besonderen Falle eine Ausnahme zu erleiden. Poggendorff[1]) fand nämlich den Widerstand eines sehr dünnen Platindrahtes, der in der Axe eines vertikalen Glascylinders von $3\frac{1}{2}$″ Durchmesser ausgespannt war, ungeändert, wenn dieser Cylinder $6\frac{2}{3}$″ hoch mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt wurde. Von einer Seitenausbreitung oder Abzweigung des Stromes aus dem Metall in die Flüssigkeit war keine Spur vorhanden.

Später hat Jacobi[2]) ähnliche Versuche angestellt mit Neusilber oder Platindrähten, die in einem mit Marineleim überzogenen Holzkasten von 20″ Länge, $3\frac{1}{4}$″ Breite und 4″ Höhe ausgespannt waren. In einem Falle wurde eine sehr geringe Verminderung des Widerstandes des Neusilberdrahtes mit Hülfe der Wheatstone'sche Brücke beobachtet, wenn der Kasten mit Kupfervitriollösung gefüllt wurde; in einem anderen Versuche mit Neusilberdraht und bei Platindraht konnte mit derselben Methode eine Verminderung des Widerstandes nicht wahrgenommen werden. Dagegen wurde an dem, dem negativen Pole der Kette zugewandten Ende des Neusilberdrahtes eine Ablagerung von Kupfer, an dem anderen Ende ein Anfressen respective Durchfressen des Drahtes beobachtet. Die Ablagerung des Kupfers, und das Durchfressen war an den Enden am stärksten. Der Platindraht zeigte nur eine Spur eines Kupferniederschlages an dem dem negativen Pol zugewandten Ende.

Man hat daher vermuthet, und auch Wiedemann[3]) hat diefs ausgesprochen, dafs diese scheinbare Unregelmäfsig-

1) Pogg. Ann. Bd. 64. 1845. S. 54.
2) Pogg. Ann. Bd. 69. 1846. S. 181.
3) Wiedemann, Galvanismus Bd. I, S. 138.

keit der Stromverzweigung zwischen Draht und Flüssigkeit in einer durch elektrochemische Zersetzung der Flüssigkeit hervorgerufene Polarisation an der Gränze von Metall und Flüssigkeit ihren Grund habe, und dafs, sobald diese Polarisation fehle, ein Theil des elektrischen Stromes auch wirklich durch die Flüssigkeit fliefse.

Folgende Versuche haben diese Vermuthung bestätigt.

Aus Spiegelglas wurde mit Siegellack ein Glastrog von 442^{mm} Länge, 60^{mm},6 Breite und 62^{mm},5 Höhe gekittet. In der Mitte der Bodenplatte war ein Platindraht von gleicher Länge und 0^{mm},076 Durchmesser ausgespannt, der durch die Siegellackkittung der kleineren Seitenwände des Kastens hindurch zu Quecksilbernäpfchen führte, die an der Aufsenwand des Kastens angebracht waren. Mittelst einer Wheatstone'schen Brücke wurde der Widerstand dieses Platindrahtes mit dem Widerstand einer Neusilberspirale von nahezu gleicher Gröfse und constanter Temperatur verglichen. Als Maafsdraht diente ein sehr homogener Messingdraht von 1000^{mm} Länge und 0^{mm},32 Durchmesser. Der Strom einer 7 gliedrigen Groveschen Säule wurde nur so lange durch die verzweigte Leitung geschlossen, als zur Beobachtung eines Ausschlages des Spiegel-Galvanometers nöthig war, und der störende Einfluſs von Thermoströmen durch abwechselnde Beobachtungen bei entgegengesetzter Richtung des Hauptstromes der Kette vermieden. Mit diesem Apparate konnte man den Widerstand P des Platindrahtes mit dem in Siemens'schen Quecksilbereinheiten bekannten Widerstand der Neusilberspirale etwa bis auf den 5000sten Theil genau vergleichen.

Es ergab sich nun der Widerstand

$$P = 16{,}207^{Q.E.} \text{ oder } P = 16{,}204^{Q.E.}$$

bei 14°,4 C., je nachdem der Glastrog mit Luft oder mit verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,16 bis zu einer Höhe von 49^{mm} gefällt war. Diese Zahlen sind als genau gleich anzusehen, wegen der Schwierigkeit die Temperatur des Platindrahtes und der verdünnten Schwefelsäure gleich grofs zu erhalten.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde der Widerstand des Platindrahtes in Luft bestimmt, dann, nachdem der Glastrog bis $47^{mm},3$ Höhe mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,109 gefüllt, und endlich nachdem die verdünnte Schwefelsäure aus dem Glastrog mit einem Heber entfernt worden war.

Diese drei Bestimmungen bei $15^{0},6$ C. ergaben.

$$P = 16{,}280^{q.\,E.}\ 16{,}278^{q.\,E.}\ 16{,}278^{q.\,E.}.$$

Man sieht daraus, dafs der Widerstand des Platindrahtes ungeändert bleibt, mag Luft oder verdünnte Schwefelsäure in dem Glastroge enthalten seyn. Selbst in dem Falle wurde das Resultat erhalten, dafs bei dem ersten Schliefsen des Stromes, nachdem die Schwefelsäure eingegossen war, der Widerstand bestimmt wurde.

Der Grund liegt in der sofort auftretenden Polarisation des Platindrahtes, der Abscheidung von Sauerstoff und Wasserstoff durch die Ströme, welche sich von dem Draht in die Flüssigkeit hinein abzweigen.

Es heifse *A* das Ende des Platindrahtes, wo der elektrische Strom in denselben eintritt, *B* das Ende, wo der Strom austritt. Nachdem der Strom einige Zeit durch den Platindraht geflossen, wurde die Verbindung unterbrochen, und ein frisch geglühter Platindraht *C* in der Nähe des Endes *A* oder *B* des anderen Drahtes in die verdünnte Schwefelsäure eingetaucht. Wurden der frisch geglühte und der im Glastrog horizontal ausgespannte Platindraht dann durch den Draht eines empfindlichen Multiplicators verbunden, so beobachtete man einen Strom, der in der Flüssigkeit von dem geglühten Platindraht *C* zu dem Ende *A*, oder an dem Ende *B* zu dem geglühten Platindraht *C* ging. Die Enden *A* resp. *B* des langen Platindrahtes verhielten sich also gegen den frisch geglühten Draht *C* wie Platindrähte, deren Oberflächen mit Sauerstoff resp. Wasserstoff bekleidet waren.

Wurde der lange Platindraht des Glastroges mit einem Kupferdraht von gleicher Länge und $0^{mm},08$ Durchmesser vertauscht, und in den Glastrog statt der verdünnten Schwe-

felsäure eine concentrirte Lösung von reinem Kupfervitriol gegossen, so war die Polarisation an der Gränze von Metall und Flüssigkeit verschwindend klein, und es liefs sich jetzt eine Verminderung des Widerstandes des Kupferdrahtes durch Zugiefsen der Kupfervitriollösung bemerken. Der Widerstand K des Kupferdrahtes wurde wieder mit dem nahezu gleichen Widerstande einer Neusilberspirale von constanter Temperatur in der oben beschriebenen Weise verglichen und bei 15°,5 C.

$$K = 2{,}783 \text{ oder } 2{,}728^{\text{Q. E.}}$$

gefunden, je nachdem der Glastrog mit Luft oder 50^{mm} hoch mit Kupfervitriollösung gefüllt war.

Nachdem der Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule etwa eine Stunde durch den mit Kupfervitriollösung umgebenen Kupferdraht geleitet worden war, fand sich das Ende A desselben, wo der Strom eintrat, hart an der inneren Wand des Glastroges durchgefressen, das Ende B dagegen, wo der Strom austrat, war mit frisch niedergeschlagenem Kupfer bekleidet. In der Mitte war die Dicke des Kupferdrahtes die ursprüngliche, nach dem Ende A zu kleiner, nach B zu gröfser. Die Abnahme, resp. Zunahme der Dicke war um so gröfser, je mehr die betreffende Drahtstelle dem Ende A oder B näher lag, und war der Durchmesser des Drahtes bei B jetzt $0^{mm},104$.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dafs sich ein elektrischer Strom auch zwischen metallischen und flüssigen (elektrolysirbaren) Leitern theilt, wie es die Kirchhoff'schen Sätze fordern, und dafs nur in manchen Fällen die durch Elektrolyse hervorgerufene Polarisation eine scheinbare Ausnahme von dieser Regel veranlafst.

§. 57.

Die Vertheilung der freien Elektricität in dem Kreise einer geschlossenen Säule ist besonders durch Versuche von Kohlrausch [1]) bekannt, der eine Daniell'sche Kette von linearen Dimensionen durch einen zickzackförmigen dünnen

1) Pogg. Ann. Bd. 78. 1849. S. 1.

Metalldraht schlofs und zwei verschiedene Stellen des Stromkreises mit den Platten eines Condensators verband. Die Elektricität, welche eine Condensatorplatte annahm, wenn die andere zur Erde abgeleitet war, wurde mit einer Dellmann'schen Drehwage bestimmt, und in Uebereinstimmung mit der Theorie proportional dem Unterschied der Potentiale (Spannungen) der freien Elektricität an den beiden betreffenden Stellen des Stromkreises gefunden. Es war dabei gleichgültig, welcher Punkt desselben Querschnitts des Stromkreises mit den Condensatorplatten leitend verbunden wurde, und wie grofs der Widerstand der Verbindungsdrähte war.

Ueber die freie Elektricität einer Wassersäule, wenn diese von einem elektrischen Strome durchflossen wird, sind zwar von Erman[1]) Versuche angestellt worden, aber eines Theils waren die Apparate in damaliger Zeit noch nicht so vollkommen, wie heut zu Tage, und dann wollte ich mich überhaupt durch den Versuch überzeugen, dafs destillirtes Wasser, ein aufserordentlich schlechter Leiter der Elektricität, in derselben Weise wie Metalle oder Kupfervitriollösung beim Durchleiten eines elektrischen Stromes freie Elektricität zeigten.

Zu dem Ende wurde der oben (§. 56) beschriebene Glastrog von 442^{mm} Länge, 60^{mm},6 Breite und 62^{mm},5 Höhe, nachdem die Metalldrähte aus ihm entfernt worden, mit reinem destillirten Wasser gefüllt. In das letztere tauchten zwei 60^{mm} breite rechteckförmige Platinplatten, welche parallel der kleineren Seitenwand verschoben werden konnten, und über den oberen Rand des Glastroges herausragten. Durch diese Platten, die mit heifser concentrirter Schwefelsäure, destillirtem Wasser und Glühen in einer Gasflamme gereinigt worden, wurde der elektrische Strom in das destillirte Wasser ein- und ausgeleitet, das den Glastrog bis zu 53^{mm},5 Höhe füllte. Die specifische Leitungsfähigkeit des angewandten destillirten Wassers war bei

1) Gilb. Ann. Bd. VIII. 1801. S. 207 und Bd. X. 1802. S. 11.

15°,5 C. etwa 4640 Millionen Mal kleiner als die des Quecksilbers.

Bei dem stärksten Strome der folgenden Versuche wurde auf der ganzen Metall-Elektrodenfläche in einer Secunde noch nicht $0^{mgr},0000375$ Wasserstoff abgeschieden, so dafs also die Polarisation der Platin-Elektroden vernachlässigt werden konnte.

Von der Kette führten dicke Kupferdrähte zu zwei Quecksilbernäpfchen, die durch einen passenden Commutator mit den beiden Messingplatten des Luft-Condensators verbunden werden konnten, wie er von Kohlrausch [1]) angewandt worden ist. Die eine Condensatorplatte wurde dabei durch einen Metalldraht zu den Gasröhren des Hauses, d. h. also zur Erde abgeleitet, dann beide Platten von $1^{mm},5$ Abstand auf 90^{mm} Abstand gebracht, und nun die isolirte Condensatorplatte mit einer Drehwage (einem Dellmann-Kohlrausch'schen Elektrometer) [2]) in Verbindung gesetzt, um die auf der Condensatorplatte angesammelte positive oder negative Elektricitätsmenge zu bestimmen. Die beiden oben erwähnten Quecksilbernäpfchen konnten durch kurze Kupferdrähte mit den beiden grofsen Platinplatten des Glastroges verbunden werden und je nachdem diese Verbindung fehlte oder hergestellt war, wurde also die freie Elektricität der Pole der Säule bei offener oder durch das Wasser geschlossener Kette bestimmt.

Sämmtliche Drähte, welche die Verbindungen herstellen, waren durch Kautschuck, Luft oder Glas und Schellack isolirt; die Verbindungen wurden mit metallenen, von der Leitung isolirten, Handhaben hergestellt und unterbrochen, und die Kette selbst, eine 10gliedrige Grove'sche Säule stand auf einem Harzkuchen, die einzelnen Elemente von einander vollkommen getrennt. Für das Elektrometer, bei dem der aus Glas gezogene Aufhängefaden des beweglichen Wagebalkens nur unbedeutende elastische Nachwir-

1) Pogg. Ann. Bd. 88. 1853. S. 465.

2) Pogg. Ann. Bd. 72. 1847. S. 353.

kung zeigte, war in der von Kohlrausch[1]) angegebenen Weise durch Vorversuche eine Tabelle aufgestellt worden, um aus dem Ausschlagswinkel des Wagebalkens die demselben mitgetheilte Elektricitätsmenge sofort bestimmen zu können.

Obgleich ich nun bei allen Messungen genau wie Kohlrausch verfuhr, war ich doch überrascht, nur in seltenen Fällen an beiden Polen der offenen Kette dieselbe elektrische Spannung zu finden. Bald überwog die negative, bald die positive Elektricität, selbst wenn man ohne Condensator die freie Elektricität der Pole bestimmte, wozu die elektromotorische Kraft der Kette und die Empfindlichkeit der Drehwage schon ausreichte. Von grofsem Einflufs ist dabei, ob die einzelnen Elemente der Kette selbst gut von einander isolirt sind, doch kann man nur dann darauf rechnen bis auf 5 Proc. genau dieselbe Angabe mit positiver oder negativer Elektricität zu erhalten, wenn man die Kette möglichst vollkommen mit frisch amalgamirtem Zink und angelötheten Platinplatten herstellt, mit concentrirter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,2 füllt, und die Thoncylinder selbst mehrere Tage hindurch in eben solcher Schwefelsäure hat liegen lassen. Weiter als bis 2 Proc. des ganzen Werthes habe ich die Genauigkeit der Beobachtungen nicht bringen können, aufser wenn ich das Mittel aus sehr vielen Versuchen nahm, während Kohlrausch eine Genauigkeit von 1 Proc. angiebt. Kohlrausch selbst hat übrigens schon, wie auch andere Beobachter, noch gröfsere Verschiedenheiten in den Spannungen der freien Elektricität der beiden Pole gefunden, als ich oben angegeben habe, hat aber Säulen benutzt, die mit schlecht leitenden Flüssigkeiten gefüllt waren. Die Flüssigkeiten in meiner Grove'schen Säule waren aber die bestleitenden, die man kennt (wenn man von dem metallisch leitenden Quecksilber absieht), und daher war es mir äufserstauffallend, trotz dem Unterschiede in der Spannung der freien Elektricität beider Pole zu finden, vergl. (§. 61).

1) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 385.

Natürlich zeigt sich dieser Unterschied beider Pole an der geschlossenen Kette ebenso wie an der offenen.

Die folgende Tabelle giebt unter e und $-e$ die positive oder negative Elektricitätsmenge der Condensatorplatte, wenn die Platinplatten im Glastroge den in der ersten Spalte unter l angegebenen Abstand hatten, wo also l die Länge der vom Strom durchflossenen Wassersäule war. Zwischen den einzelnen Bestimmungen bei geschlossener Kette wurden immer einzelne bei offener Kette gemacht, um die Constanz der elektromotorischen Kraft zu controlliren. Das Mittel aus allen diesen Werthen ist bei $l = \infty$ angegeben.

Wassersäule $60^{mm},6$ breit, $53^{mm},5$ hoch.

l	$+e$	$-e$	Mittel
∞	11,251	—11,125	11,19
400	11,26	—11,23	11,24
200	11,30	—11,26	11,28
100	10,84	—11,30	11,07
50	11,04	—11,30	11,17
20	11,30	—11,19	11,24
10	11,33	—11,23	11,28

Temp. $= 14^{0},6$ C.

Der Theorie nach ist die Elektricitätsmenge, welche sich auf der Condensatorplatte ansammelt, proportional dem Unterschiede der Potentiale (Spannungen) der freien Elektricität an den Stellen des Schliefsungsbogens der Kette, die mit den Condensatorplatten leitend verbunden sind. Dieser Unterschied ändert sich nicht, mag die Kette offen oder durch einen Widerstand geschlossen seyn, der sehr grofs ist in Vergleich mit dem Widerstand der Kette selbst. Damit in Uebereinstimmung zeigen auch diese Versuche bei verschiedenen Werthen von l dieselbe Elektricitätsmenge $\pm e$.

Bei Schliefsung der Kette durch Wassersäulen von kleinerem Querschnitt erhielt ich dasselbe Resultat.

§. 58.

Bei einer anderen Versuchsreihe flofs der Strom einer 10gliedrigen Grove'schen Säule in der eben beschriebenen Weise durch eine Wassersäule von 440^{mm} Länge, 60^{mm},4 Breite und 46^{mm},5 Höhe. Die Messingplatten des Condensators wurden bei einem Abstand von 1^{mm} durch isolirte Kupferdrähte mit den Polen der offenen, oder durch die Wassersäule geschlossenen Kette verbunden, schliefslich aber mit zwei Wollaston'schen Elektroden, die in 101^{mm} Abstand von einander in das vom elektrischen Strom durchflossene Wasser eingetaucht waren. Die Wollaston'schen Elektroden bestanden aus 0^{mm},076 dicken Platindrähten, die in Glasröhren von 2^{mm} Durchmesser auf einer Länge von 35^{mm} fest eingeschmolzen waren. Durch die beiden kreisförmigen Platinflächen am Ende dieser Elektroden wurden mit dem Condensator zwei analog gelegene Punkte zweier Querschnitte der Wassersäule verbunden, welche Querschnitte also ebenfalls um 101^{mm} von einander entfernt waren. Die in einer Condensatorplatte (während die andere Platte zur Erde abgeleitet ist) angehäufte Elektricitätsmenge mufs der Theorie nach proportional dem Unterschiede der Potentiale der freien Elektricität seyn in den beiden mit dem Condensator verbundenen Querschnitten des linearen von der Elektricität durchströmten Leiters, oder also proportional dem Abstande dieser Querschnitte. Dabei mufs es gleichgültig seyn, welchen Punkt eines und desselben Querschnitts man mit dem Condensator verbindet.

Die folgende Tabelle enthält in der zweiten Spalte unter l den Abstand der beiden mit dem Condensator verbundenen Querschnitte der Wassersäule, unter e und $-e$ die positive oder negative Ladung der Condensatorplatte. Die fünfte Spalte giebt das Mittel aus diesen beiden Beobachtungen und die letzte sechste Spalte den aus der Ladung mit der offenen Kette ($l = \infty$) berechneten Werth dieses Mittels. Die in der ersten Spalte gegebene No. giebt die Reihenfolge an, in welcher die Beobachtungen angestellt

wurden. Bei No. 4 war jede Wollaston'sche Elektrode in der Ecke, bei No. 5 in der Mitte des betreffenden rechteckförmigen Flüssigkeits-Querschnitts angebracht.

No.	l	e	$-e$	Mittel	
				e beob.	e ber.
1	∞	14,82	—15,09	14,955	
2	400mm	14,795	—15,335	15,065	14,955
3	∞	14,58	—14,79	14,685	
4	101mm	2,854	— 3,47	3,162	3,370
5	101	2,90	— 3,25	3,075	3,370

Temp. = 17°,5 C.

Man sieht daraus, dafs die beobachteten Werthe von e etwas kleiner als die berechneten sind, doch fallen die Unterschiede wohl noch innerhalb der Beobachtungsfehler, da sie in fast gleicher Gröfse bei Beobachtungen an metallischen Leitern auftreten. Der Vergleichung wegen mag hier noch die Ladung des Condensators angegeben werden, wenn dieselbe 10gliedrige Grove'sche Säule offen oder durch verschiedene Rollen Kupferdraht von zusammen 8491Q. E. Widerstand geschlossen war. In der folgenden Tabelle steht unter l der Widerstand desjenigen Theils der metallischen Schliefsung in Quecksilbereinheiten, dessen Enden mit den Condensatorplatten, die 1mm,5 Abstand von einander hatten, verbunden wurden. Im Uebrigen sind die Bezeichnungen dieselben wie früher.

No.	l	e	$-e$	Mittel	
				e beob.	e ber.
1	∞	11,26	—10,95	11,105	
2	8491Q.E.	11,26	—10,93	11,095	11,10
3	5987	7,81	— 7,18	7,495	7,823
4	3496	4,55	— 4,82	4,685	4,568

Bei allen diesen, wie den früheren, Versuchen sind die angegebenen Zahlen das Mittel aus mehreren Bestimmungen.

Bemerken will ich hierbei noch, dafs wenn die beiden in einer Gasflamme frisch geglühten Wollaston'schen Elektroden, während der constante Strom der 10gliedrigen Grove'schen Kette durch die Wassersäule flofs, statt mit dem Condensator mit den Enden eines sehr empfindlichen Spiegelmultiplicators verbunden wurden, so dafs durch diesen ein Zweigstrom ging, man ein unregelmäfsiges, jedoch allmähliges Wachsen dieses Zweigstromes bemerkt. Dadurch kann die anfängliche Intensität desselben, an welcher Stelle des Querschnitts sich auch die Elektroden in Wasser befinden mögen, auf das Doppelte und mehr steigen, während doch die nothwendig auftretende Polarisation der Elektroden eigentlich ein Sinken der Stromintensität erwarten läfst. Der Grund dieser Erscheinung liegt entweder darin, dafs die kleinen Platinflächen trotz des vorangegangenen Glühens durch verdampftes Glas verunreinigt sind und also anfangs nicht vollständig vom Wasser benetzt werden, oder in einer Auflösung des Glases durch das destillirte Wasser, und dadurch erhöhte Leitungsfähigkeit desselben in der Nähe der Platinelektroden. Diese Aenderung der Leitungsfähigkeit des Wassers durch Auflösen der Glashülle der Wollaston'schen Elektroden würde dann auch die schlechte Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe der Condensatorladungen in der Tabelle zu Anfang dieses Paragraphen erklären, weil dadurch auch eine Aenderung der Strömungscurven der Elektricität bedingt seyn würde. Die Elektricität würde nicht mehr in der Richtung der Normalen des Querschnitts der Wassersäule strömen, und das Potential der freien Elektricität also auch nicht innerhalb desselben Querschnitts constant seyn können.

§. 59.

Die vorstehenden Versuche haben den Uebelstand, dafs sie einen Condensator erfordern, dessen dicke isolirende Schellackschichten leicht, ohne dafs man es merkt, elektrisch werden und dadurch eine Partheilichkeit des Instrumentes

für die eine der beiden Elektricitäten herbeiführen können. Von diesem Uebelstande ist selbst das benutzte Elektrometer nicht frei.

Ich habe daher, um diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden, in neuster Zeit ähnliche Versuche mit einem Thomson'schen Quadrantelektrometer [1]) angestellt, das leicht auf eine solche Empfindlichkeit gebracht werden kann, dafs der Condensator entbehrlich ist, selbst wenn man nur eine Grove'sche Säule von wenigen Gliedern braucht. Die Angaben desselben sind aufserdem übersichtlicher, schneller und weniger äufseren zufälligen Fehlerquellen zugänglich als die der Dellmann-Kohlrausch'schen Drehwage.

Das Thomson'sche Quadrantelektrometer besteht im wesentlichen aus einer horizontalen dünnen Aluminiumplatte, die an zwei Coconfäden bifilar aufgehängt ist, und durch einen dünnen Platindraht in leitender Verbindung mit einer constant geladenen Leidener Flasche steht, deren äufsere Belegung zur Erde abgeleitet wird. An und über der Aluminiumplatte ist ein kleiner versilberter Hohlspiegel aus dünnem Glas von etwa 1^{m} Radius befestigt, der das Bild einer schmalen Petroleumflamme auf eine horizontale Scale wirft. Die Lage des Flammenbildes bestimmt ähnlich, wie bei der gewöhnlichen Poggendorff'schen Spiegelablesung mit Planspiegel, Fernrohr und Scale die Ablenkung der Aluminiumplatte.

Die Aluminiumplatte schwebt im Innern eines Hohlraumes, der die Gestalt einer cylindrischen Schachtel hat, die aus dünnem Metallblech gefertigt ist und in vier von einander isolirte nach Innen offene Quadranten zerfällt. Je zwei Quadranten, die demselben Durchmesser des cylindrischen Raumes entsprechen, stehen miteinander in leitender Verbindung. Die beiden Quadrantenpaare haben symmetrische Lage gegen die Aluminiumplatte und diese ändert ihre Lage nicht, sobald die beiden Quadrantenpaare in leitender Verbindung stehen, oder gleiche elektrische Spannung (Potential) haben.

1) *Rep. Brit. Assoc.* 1867. *p.* 490.

Wird das eine Quadrantenpaar mit dem einen, das andere mit dem anderen Pole einer galvanischen Kette verbunden, so wird die beispielsweise positiv elektrische Aluminiumplatte von den positiv elektrischen Quadranten abgestofsen und den negativ elektrischen Quadranten angezogen; die Ablenkung des Flammenbildes ist proportional dem Unterschied der elektrischen Spannungen (Potentiale) auf beiden Quadrantenpaaren. Ob auf dem einen Quadrantenpaare die elektrische Spannung 0 ist, oder nicht, ist dabei gleichgültig.

Das von mir benutzte Instrument gab etwa 40^{mm} Ablenkung, wenn die Pole eines Grove'schen Elementes mit den beiden Quadrantenpaaren verbunden wurden.

Wurde der elektrische Strom einer 7gliedrigen Grove'schen Säule durch den mit destillirtem Wasser gefüllten Trog geleitet in der im §. 57 beschriebenen Weise, während die Platinelektroden durch dünne Silberdrähte mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden waren, so erhielt man folgende Ablenkungen, je nachdem die in der ersten Columne angegebene Flüssigkeitsstrecke sich zwischen den Elektroden befand, und der Strom in der einen oder der entgegengesetzten Richtung durch die Flüssigkeit strömte.

Eingeschaltete Wassersäule Länge	Elektrometer Ablenkung	
∞	320	— 322
433^{mm}	317	— 317
216^{mm}	313	— 313.

Wurde der Strom einer 7gliedrigen Grove'schen Säule in der im §. 58 beschriebenen Weise durch eine Wassersäule von 435^{mm} Länge geleitet, so erhielt man folgende Ablenkungen, je nach der Entfernung l, welche die mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbundenen Elektroden im Innern der Flüssigkeit von einander hatten, und je nachdem der Strom in der einen oder anderen Richtung durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Bei den Versuchen No. 1

und 2 waren die Quadrantenpaare mit den grofsen Platinplatten an den Enden der 435^{mm} langen Wassersäule verbunden, bei No. 3 und 4 mit den beiden oben beschriebenen Wollaston'schen Elektroden, deren jede in der Mitte oder Ecke des betreffenden Querschnitts angebracht war. Die Ablenkung blieb dieselbe, wenn man die an einem Glasstreifen in constantem Abstand von einander festgekitteten Wollaston'schen Elektroden parallel der Richtung des elektrischen Stromes in der Flüssigkeit verschob.

No.	l	Elektrometer-Ablenkung		Mittel	
		$+e$	$-e$	beob.	ber.
1	∞	305	—308	306,5	306,5
2	435^{mm}	306,7	—306,7	306,5	306,5
3	100^{mm}	69	— 69	69	70,4
4	100^{mm}	67,5	— 67,5	67,5	70,4

Auch bei diesen Versuchen wurde wie bei denen des §. 58 die Ablenkung oder der Unterschied der Potentiale um so kleiner gefunden, je mehr durch die Auflösung des Glases in dem destillirten Wasser die specifische Leitungsfähigkeit desselben zu- und damit der Widerstand der betreffenden eingeschalteten Flüssigkeitsstrecke abnahm.

§. 60.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen war der Widerstand der Kette sehr klein im Vergleich mit dem Widerstand des Theiles des Schliefsungsbogens, dessen Enden mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden waren. Diese Voraussetzung soll im Folgenden nicht mehr erfüllt seyn.

Nennt man nG die elektromotorische Kraft einer $n$gliedrigen Grove'schen Säule, R den Widerstand der Kette und der Zuleitungsdrähte, die den Strom von der Intensität J einem metallischen oder flüssigen Widerstand W zuführen, U und V den Werth des Potentials der freien Elektricität

am Anfang und Ende des Leiters vom Widerstand W, so ist

$$(1) \qquad J = \frac{nG}{R+W} = \frac{U-V}{W}.$$

Für einen Leiter vom Widerstand w hätte man bei derselben Kette und analoger Bezeichnung

$$(2) \qquad i = \frac{nG}{R+w} = \frac{u-v}{w}$$

oder aus diesen beiden Gleichungen

$$(3) \qquad u - v = (U - V)\frac{1+\frac{R}{W}}{1+\frac{R}{w}}.$$

Nennt man den Unterschied der Potentiale für eine offene Kette $U_0 - V_0$, dem Widerstande $W = \infty$ entsprechend, so ist

$$(4) \qquad u - v = (U_0 - V_0)\frac{w}{R+w}$$

Der Widerstand R der Kette kann in bekannter Weise durch Beobachtung der Stromintensitäten i und J an einem Multiplicator gefunden werden aus der Gleichung

$$R + w = \frac{J}{i-J}(W - w)$$

sobald W und w in Quecksilbereinheiten bekannt sind.

Um die Genauigkeit der Beobachtungsmethode zu prüfen, wurde eine 6gliedrige Grove'sche Säule durch die in der ersten Spalte der folgenden Tabelle angegebenen Widerstände und einen Multiplicator von geeigneter Empfindlichkeit mit Spiegelablesung geschlossen. Der Magnet, ein Stahlring in einer Kupferhülse mit ebenem versilbertem Glasspiegel, kam nach wenigen Schwingungen zur Ruhe. Von den Enden des Widerstandes W, der aus Neusilberspiralen bestand, führten dünne Silberdrähte zu den Quadrantenpaaren des Elektrometers. Die Werthe der Stromintensität i und der durch die Elektrometerablenkungen gemessenen Werthe $u - v$ sind in willkührlichen Scalentheilen der Instrumente gemessen und das Mittel aus zwei positiven

und zwei negativen Ablenkungen. Die Berechnung geschah unter der Annahme, dafs der Widerstand R der Kette und der Zuleitungsdrähte 10^{Q} E. betragen habe mit Hülfe der Gll. 2 und 4.

w	Multiplicator i		Elektrometer $u-v$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
∞	0	0	248,08	
1000 Q.E.	12,70	13,14	243,45	245,7
100 „	113,12	120,6	218,75	225,6
50 „	204,37	221,1	200,87	206,7
20 „	442,28	442,28	170,75	165,4

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Werthe sind für die Messungen mit dem Multiplicator und dem Elektrometer etwa von derselben Ordnung und erklären sich durch die Schwierigkeit, die Aenderungen der Widerstände beim Durchleiten des Stromes zu vermeiden. Da bei Flüssigkeiten der Widerstand mit steigender Temperatur abnimmt, bei Metallen zunimmt, so kann der Einfluſs der Erwärmung beider sich bei der Wirkung auf den Multiplicator compensiren, bei der Wirkung auf das Elektrometer dagegen in demselben Sinne wirken.

Die Schwierigkeit den Widerstand constant zu erhalten ist bei flüssigen Leitern, z. B. Kupfervitriollösungen, noch gröſser, da sich der Widerstand derselben weit mehr als der der Metalle mit der Temperatur ändert.

Der elektrische Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule wurde durch einen Spiegelmultiplicator von passender Empfindlichkeit und mittelst Kupferelektroden durch eine wäſsrige Lösung von Kupfervitriol geleitet, die einen Trog aus Spiegelglasplatten von 440^{mm} Länge und 60^{mm} Breite bis zur Höhe von 40^{mm} füllte. Die Elektroden, Kupferplatten von demselben Querschnitt wie der Glastrog, standen durch dünne Silberdrähte mit den Quadrantenpaa-

ren des Elektrometers in Verbindung. Statt der Kupfervitriollösung konnte mit einem Rheostaten eine Reihe von Neusilberspiralen von gleichem Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet werden, so dafs dann die dünnen Silberdrähte zu den Enden dieses metallischen Widerstandes führten.

In beiden Fällen zeigten Multiplicator und Quadrantelektrometer dieselbe Ablenkung, die nahezu mit den theoretisch berechneten Werthen übereinstimmten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Substanz	w	Multiplicator i		Elektrometer $u-v$	
		beob.	ber.	beob.	ber.
	∞	0		246,25	
Metall	70 Q.E.	138	138	185,5	185,5
400mm $CuSO_4$	do.	136,7	138	185	185,5
Metall	35 Q.E.	217,9	221,1	143,2	148,4
200mm $CuSO_4$	do.	212,7	221,1	137	148,4

$$R = 23{,}1 \text{ Q.E.}$$

Andere Versuche gaben ähnliche Resultate. Es würde daraus folgen, dafs sich metallische und elektrolysirbare Widerstände gleich verhalten.

Wurden durch Wollaston'sche Elektroden aus dünnem Kupferdraht zwei verschiedene Querschnitte der Kupfervitriollösung mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers leitend verbunden, während der elektrische Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule durch die Lösung flofs, so zeigte das Elektrometer constante Ablenkung, wenn die Elektroden bei constantem Abstand von einander parallel der Stromrichtung verschoben wurden und an der Ecke oder in der Mitte eines Querschnitts sich befanden.

(Schlufs im nächsten Heft.)

II. *Ueber Apparate und Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen; von Paul Groth.*

Die Apparate, deren man zu krystallographisch-optischen Untersuchungen bedarf, sind zunächst ein Polarisationsinstrument zur Beobachtung der Farbenringe und zur Messung des Winkels der optischen Axen. Hr. Des Cloiseaux hat (*Ann. des mines, t. VI.* 1864, diese Ann. Bd. CXXVI, und Taf. 5.) einen Apparat angegeben, welcher den grofsen Vortheil gewährt, dafs ein und dasselbe Fernrohr mit grofsem Gesichtsfeld, welches vertical aufgestellt zur einfachen Beobachtung der Farbenringe dient, zugleich, in ein horizontales Stativ mit Kreis eingeschoben, benutzt wird, um den Winkel der optischen Axen zu messen. Für den ersteren Zweck, für das Aufsuchen der Lage der optischen Axen, ist das grofse Gesichtsfeld unerläfsliche Bedingung; wegen der daraus folgenden kurzen Brennweite des Objectiv- und Sammellinsensystems indefs hat Hr. Des Cloiseaux sein horizontales Instrument für einen sehr kurzen Abstand beider Theile einrichten müssen, so dafs man zwischen denselben, besonders wenn auch noch ein Oelgefäfs oder dergleichen eingefügt ist, eine einigermaafsen grofse Krystallplatte nicht, wie es zur Messung nöthig ist, herumdrehen kann. Diefs bewog Hrn. v. Lang, das von ihm beschriebene Instrument (»Verbesserter Axenwinkel-Apparat« Wien. Akad. Ber. Bd. LV, April 1867) mit einem Fernrohr von weit gröfserer Brennweite zu versehen. Dadurch ist die freie Beweglichkeit einer grofsen Krystallplatte ermöglicht, aber das Gesichtsfeld entsprechend verkleinert, dasselbe Fernrohr kann demnach nicht zur Aufsuchung der Farbenringe dienen, der Apparat hat also eine weit mehr eingeschränkte Anwendung, als der Des Cloiseaux'sche. Es läfst sich Letzterer indefs, wie wir sehen werden, leicht so einrichten, dafs er alle Vortheile des

v. Lang'schen Apparates mit den seinigen vereinigt, dafs man also mit demselben grofse Krystallplatten ebenso gut, als kleine, untersuchen kann, ohne dafs das Gesichtsfeld des Fernrohrs verringert wird. Eine wichtige Verbesserung hat ferner Hr. v. Lang an seinem Instrument angebracht, nämlich eine Vorrichtung zum Centriren und Justiren der Krystallplatte, welche so eingerichtet ist, dafs man diese Manipulationen vornehmen kann, während man durch das Fernrohr die Interferenzfigur beobachtet. Wenn man den Winkel der optischen Axen in Oel messen will, so ist es bei dem Des Cloiseaux'schen Instrument nöthig, die Krystallplatte, wenn sie nicht richtig centrirt oder justirt ist, wieder herauszuziehen (sie wird von einer einfachen drehbaren Pincette gehalten), mit den Fingern zu verschieben, dann wieder einzulassen und zu beobachten, ob man genug geändert hat oder nicht, usw., bis man zufällig die richtige Lage getroffen hat. Diesem Verfahren gegenüber bietet die allerdings weit complicirtere Lang'sche Vorrichtung aufserordentliche Vortheile. Da der Winkel der optischen Axen oft ein so grofser ist, dafs die dieselben passirenden Strahlen nicht mehr in Luft austreten, so ist es eine sehr häufig vorkommende Aufgabe, den Winkel derselben beim Austritt in Oel zu messen. Hr. Des Cloiseaux hat zu diesem Zweck ein sehr bequemes Oelgefäfs angegeben (vergl. d. Ann. Bd. CXXVI, Taf. 5), ferner ein metallenes Luftbad, um zu untersuchen, welche Aenderungen der Winkel der Axen in erhöhter Temperatur erfährt. Beide Vorrichtungen lassen sich mit einigen Modificationen auch für einen solchen Apparat verwenden, welcher zugleich die Vortheile des Lang'schen besitzt. Ferner enthalten die nach Hrn. Des Cloiseaux's Angaben von Hrn. Soleil in Paris verfertigten Instrumente noch ein sogenanntes Pisani'sches Goniometer, bestehend in einem kleinen Beobachtungsfernrohr und einem ebensolchen Spaltfernrohr, welche mit dem Theilkreis des horizontalen Instrumentes in der Weise zu verbinden sind, dafs das Spaltfernrohr fest, das Beobachtungsfernrohr mit der Alhydade verbunden, also

mit dieser drehbar ist. Nach Herausnahme der zum Halten der Krystallplatte bestimmten Pincette kann man im Centrum ein drehbares Tischchen aufsetzen, und besitzt so ein kleines Goniometer zur Bestimmung der Brechungsexponenten. Ich habe mich überzeugt, dafs man mit diesem sehr bequemen kleinen Instrument, selbst bei Prismen von sehr geringer Gröfse, Brechungsexponenten auf einige Einheiten der vierten Decimale genau bestimmen kann.

Als ich vor Kurzem Veranlassung hatte, für Untersuchung sowohl, als für Demonstrationen in Vorlesungen, einen Polarisationsapparat construiren zu lassen, habe ich für denselben eine solche Anordnung gewählt, dafs er alle Vortheile vereinigt, welche die beiden von Hrn. Des Cloiseaux und Hrn. v. Lang angegebenen Apparate einzeln besitzen, und es gelang mir, in Hrn. Mechaniker Fuefs in Berlin einen Künstler zu finden, welcher nicht nur den ganzen Apparat mit höchster Präcision ausführte, sondern einzelne Theile desselben auch noch vereinfachte oder verbesserte. Um indefs auch noch andere Messungen, welche bei krystallographisch-optischen Untersuchungen vorkommen, damit anstellen zu können, ist der Apparat noch vielfach erweitert worden, nämlich um Vorrichtungen, welche dazu dienen, den Planparallelismus einer Krystallplatte schnell annähernd zu prüfen und die Abweichung von der normalen Lage der Schnittfläche gegen die Halbirende der optischen Axen zu bestimmen; ferner habe ich das Instrument so eingerichtet, dafs man, wie bei dem Nörremberg'schen, das Linsensystem leicht ausschalten und mit parallelem Licht beobachten kann. Die letztere Anordnung des Apparates gestattet es, ihn zugleich als Kobell'sches *Stauroscop* zu benutzen. Indefs ist die Genauigkeit, mit welcher die Lage der optischen Hauptschnitte eines Krystalls mit dem Stauroscop bisher bestimmt werden konnte, meist eine sehr geringe; es ist mir gelungen, durch eine sehr einfache Modification dieses Instrumentes eine weit gröfsere Genauigkeit jener Messungen zu erzielen. Das erwähnte Goniometer zur Messung der Brechungsexponenten habe ich in

ganz ähnlicher Weise adoptirt, dadurch besitzt man in dem Apparat zugleich fast alle Theile eines *Goniometers zu Krystallmessungen*; es lag also nahe, auch ein solches damit zu verbinden, wozu die Anfertigung eines Krystallträgers mit Centrir- und Justirvorrichtung genügte.

In der dem Instrumente nunmehr gegebenen Form dient dasselbe also zu allen, bei krystallographisch-optischen Untersuchungen überhaupt vorkommenden Arbeiten, und war es mein Bestreben, dasselbe mit möglichst ökonomischer Benutzung der einzelnen Theile für mehrere Zwecke, zu construiren. Bei der grofsen Wichtigkeit, welche die Ermittelung der optischen Constanten der krystallisirten Körper für die praktische Mineralogie besitzt, scheint es mir nicht ganz überflüssig, eine ausführlichere Beschreibung des besprochenen Apparates mitzutheilen, welche namentlich darauf berechnet seyn soll, den Mineralogen, für welche die optische Untersuchung der Krystalle nach gerade unentbehrlich geworden ist, welche aber selbst nicht die Zeit zu eingehenden praktischen Studien in der Experimentaloptik gefunden haben, diejenigen Methoden der Untersuchung und die Anordnung der Apparate zu beschreiben, welche mir nach mehrjähriger Anwendung derselben die geeignetsten zu seyn scheinen, und dadurch jene Forscher in den Stand zu setzten, sich mit dergleichen Untersuchungen, auch ohne eingehende optische Studien, zu beschäftigen. Ich setze dabei im Folgenden besonders die Kenntnifs des Inhaltes der bereits citirten Abhandlung von Des Cloiseaux (*Ann. d. min. T. VI*, 1864, d. Ann. Bd. CXXVI) voraus.

1. Das Polarisationsinstrument.

Zur Aufsuchung der Farbenringe, also der Lage der optischen Axen, welche in den meisten Fällen ja sofort das Krystallsystem erkennen läfst, ist ein grofses Gesichtsfeld des Instrumentes nöthig; ein solches von etwa 130°, wie es das Des Cloiseaux'sche besitzt, dürfte völlig genügen, und habe ich daher das meinige in Bezug auf Zahl und Art der Linsen ganz ebenso einrichten lassen (s. Fig. 1, Taf. I)

Das Licht wird durch einen gewöhnlichen Spiegel *a* in das Nicolrohr *b*, welches in dem Rohr *c* verschiebbar ist, reflectirt; das erstere enthält einen grofsen Nicol *d* zwischen zwei gleichen Linsen *e e'*, deren Brennpunkte in der Mitte von *b* zusammenfallen, so dafs der ganze auf die untere Linse fallende Strahlencylinder, in einen Kegel verwandelt, durch den Nicol hindurchgelangen kann. Das denselben passirende Licht hat eine weit gröfsere Intensität, als das von einem Satz dünner Glasplatten reflectirte [1]), und ist vollständiger polarisirt. Das Rohr *c*, welches in den Träger *f* eingeschoben ist, trägt oben den kurzen Einsatz *g*, in dem sich das Sammellinsensystem *h* befindet. Dasselbe ist stets, wenn man grofses Gesichtsfeld haben will, bis zur Berührung mit der Glasplatte des Krystallträgers *i* heraufzuschieben. Mit dem Träger *f* ist der Kreis *k*, besonders für die Stauroskopvorrichtung bestimmt, fest verbunden; auf dem oberen, ringförmigen Theil des Trägers *f* dreht sich die ebenfalls ringförmige Kappe *l* mit dem Nonienkreis. Diese trägt oben die mit Messingring versehene Glasplatte *i*, auf welche der Krystall gelegt wird, und die, am Rande mit einer Durchbohrung, durch welche ein Stift geht, versehen, nur mit *l* zugleich gedreht, aber auch nach oben abgehoben werden kann. An den durch Stellschraube an dem dreiseitigen Strahlprisma des Stativs verstellbaren Träger *m* befindet sich das eigentliche Beobachtungsfernrohr, bestehend aus dem Rohr *n* mit dem Objectivsystem *o*, dem Glasmikrometer *p*, dem Ocularrohr *q* nebst Ocular *q'*, und dem analysirenden Nicol *r*. Das Ocularrohr hat im oberen zwei gegenüberstehende verschliefsbare Schlitze, durch

1) Von einem Glimmerblättchen mit grofsen Axenwinkeln, dessen Oberfläche $= \frac{1}{2}\frac{1}{0}\square$ Mllm., erhalten durch Bedecken einer Glimmerplatte mit Stanniol, in welchem eine entsprechend grofse Oeffnung, erscheint das Axenbild noch recht deutlich. Ein so lichtstarkes Instrument ist daher sehr geeignet zur Aufsuchung der Axen kleinerer Mineralpartikel in Dünnschliffen feinkörniger Gesteine, falls diese nun noch dick genug sind, und durch übergeklebtes Stanniol das Licht der benachbarten Theile abgehalten wird.

welche ein langes Viertelundulations-Glimmerblatt (dessen Hauptschnitt II der Längsrichtung) oder ein Quarzkeil zur Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung eingeschoben werden kann. Das Glimmerblatt genügt zu diesen Bestimmungen in allen den Fällen, wo man es mit einaxigen Platten, senkrecht zur Axe, oder mit zweiaxigen, senkrecht zur ersten Mittellinie zu thun hat (vergl. besonders Dove, opt. Studien).

Bedarf es eines grofsen Gesichtsfeldes, so mufs man natürlich das Objectiv wegen dessen kurzer Brennweite dem Krystall aufserordentlich nähern (etwa $\frac{1}{2}$ Mllm.), und derselbe darf nicht zu dick sein. Hat man es mit einem Krystallsplitter von unregelmäfsiger Oberfläche zu thun, so mufs man bekanntlich, um deutlichere Interferenzbilder zu erhalten, denselben mit Canadabalsam zwischen zwei Glasplatten kitten; diese Platten hat man daher von dünnem Glase zu nehmen. Bei dickeren Krystallen bleibt der Brennpunkt des Objectivs über demjenigen der Sammellinsen, man wird also nun im mittleren Theil des Gesichtsfeldes die Interferenzerscheinungen erblicken; um sie im ganzen Gesichtsfeld zu sehen, welches aber dann einem kleineren Winkel entspricht, kann man eine oder mehrere der Objectivlinsen *o* abschrauben.

Mittelst des Glasmikrometers *p* kann man eine ungefähre Messung des Axenwinkels bewerkstelligen, nachdem man die Werthe der einzelnen Theilstriche desselben empirisch festgestellt hat. Dasselbe dient mir ferner bei Demonstrationen in Vorlesungen dazu, die Erweiterung und Verengerung der Ringe bei einaxigen Körpern, die Verschiedenheit des Axenwinkels bei zweiaxigen, usw. in verschiedenfarbigem Licht, leicht erkennbar zu machen. Ein zweites Glasmikrometer *p'*, aus einem einfachen Kreuz bestehend, ist in der Brennebene der Sammellinsen *h* angebracht und wird defshalb gleichzeitig mit dem oberen gesehen. Bringt man beide durch Drehung des Rohres *n* zur Deckung und legt eine Krystallplatte auf den Träger, so wird das untere Mikrometer gegen das obere seitlich ver-

schoben werden, sobald die beiden Flächen der Platte nicht genau parallel sind. Eine Abweichung von 20′ in der Neigung der beiden Flächen ist noch deutlich zu erkennen. Da es bei sehr kleinen Platten (von 1 □ Mllm. und weniger Fläche), welche man sich zur Untersuchung selbst schleift, schwerlich möglich ist, einen genaueren Parallelismus, als auf ½ bis 1° herzustellen, so ist diefs Mittel vollkommen ausreichend, um sich schnell zu überzeugen, ob die Platte genügend parallel. Bei grofsen Platten, welche genauer planparallel zu schleifen sind, wird man die allerdings weit umständlichere Prüfung mittelst einer Goniometermessung vorziehen.

Will man das Polarisationsinstrument zur Beobachtung *im parallelen Licht* verwenden, so vertauscht man das ganze Fernrohr mit einem kurzen offenen Rohr *s* Fig. 2, in welches das Rohr *r* mit dem Analysator hineinpafst, schiebt das Rohr *c* nach Abnahme des Krystallträgers *i* so weit herauf, bis das Ansatz-Stück *g* sich über dem Rand *l* befindet, zieht dasselbe, also die Sammellinsen, nach oben heraus, endlich *c* wieder in seine vorige Stellung zurück, und legt den Krystallträger wieder auf. Das Instrument in dieser Zusammensetzung kann nun zu allen Beobachtungen im parallelen Licht, wie zu der gekühlter und gepreſster Gläser, der Farbe von circularpolarisirenden Platten usw., gebraucht werden.

2. Das Stauroskop.

Zur Bestimmung der Lage der optischen Hauptschnitte in monoklinischen und triklinischen Krystallen (in welchen dieselbe nicht unmittelbar durch die Symmetrie der Krystallform gegeben ist, wie bei den rhombischen), hat man verschiedene Methoden benutzt. Die kürzeste, aber sehr ungenaue, ist die Einstellung des Krystalls auf seine Hauptauslöschung im parallelen Licht, welche immer stattfindet, wenn zwei Hauptschnitte desselben parallel den Polarisationsebenen der beiden gekreuzten Nicols liegen; da man hierbei den Krystall immerfort sieht, so kann man ungefähr beur-

theilen, ob z. B. seine Prismenkante parallel dem einen (und senkrecht zum anderen) Nicol steht, wenn er am dunkelsten erscheint, oder ob dieſs nicht der Fall ist; im ersten Falle ist er rhombisch, im zweiten monoklinisch oder triklinisch, und man kann eine ungefähre Schätzung des Winkels, den der Hauptschnitt mit der Prismenkante bildet, nach dem Augenmaaſse vornehmen. Eine genaue Messung ist dagegen möglich durch die sinnreiche Methode Senarmont's, durch Herstellung eines künstlichen Zwillingskrystalls (vergl. Des Cloiseaux, l. c.); es gehört aber dazu ein sehr sorgfältiger und schwieriger Schliff und die Methode kann nur in sehr geübten Händen so genaue Resultate geben, wie sie z. B. Hr. Des Cloiseaux, der dieselbe vielfach anwendet, erhielt. Die Methode ist endlich auch nicht allgemein genug, da sie nur bei denjenigen monoklinischen Krystallen anwendbar ist, deren optische Axenebene die Symmetrieebene ist. Allgemeiner Anwendung für den in Rede stehenden Zweck fähig, ist dagegen das sogenannte Kobell'sche *Stauroskop.* Dieses Instrument in seiner einfachsten Form, wie es zuerst von Hrn. v. Kobell (s. Münchner gel. Anz. 1855, diese Ann. Bd. XCV, S. 320) vorgeschlagen worden ist, besteht in einem Polarisationsinstrument für paralleles Licht, in welchem der zu untersuchende Krystall auf einer drehbaren, mit Nonius versehenen Platte aufgekittet wird, und zwar so, dafs die Kante, von welcher man bei der Messung ausgehen will, parallel graden Linien liegt, welche auf dem Krystallträger eingerissen, und selbst wieder parallel der Richtung 0° bis 180° am Nonius sind. Darüber ist eine zur Axe senkrechte Kalkspathplatte eingeschaltet, deren schwarzes Kreuz man nur dann erblickt, wenn die Hauptschnitte des unteren drehbaren Krystalls parallel den Polarisationsebenen der beiden Nicols liegen. Ist nun die Richtung 0° bis 180° des darunter befindlichen festen Theilkreises parallel dem Hauptschnitte des einen Nicols, so erhält man den gesuchten Winkel durch einfache Ablesung des Nonius in der Stellung, bei welcher das Interferenzbild des Kalkspathes wieder erscheint.

Da bei Anwendung zweier Nicols (statt eines Spiegels und *eines* Nicols) die Polarisationsebene des einen nie genau parallel dem Nullpunkt des Kreises gestellt werden kann, hierdurch aber natürlich ein beträchtlicher Fehler in der Bestimmung entsteht, so wandten die Hrn. Murmann und Rotter (Wiener Akad. Sitzungsber. XXXIV, 135) eine einfache Methode an, denselben zu eliminiren. Sie drehten nämlich die Platte um 180°, so dafs der Krystall nach unten gekehrt liegt; der in Rede stehende Fehler tritt dann mit dem entgegengesetzten Vorzeichen auf; die halbe Summe der beiden Ablesungen giebt also den gesuchten Winkel davon völlig unabhängig. Ein mit Benutzung dieses Principes construirtes Stauroskop gab Hr. Brezina an (diese Ann. Bd. CXXVIII, 446). Derselbe hat nun neuerdings (s. Schrauf, physik. Mineralogie, II, 220) statt der Kalkspathlamelle eine Doppelplatte vorgeschlagen, welche eine weit genauere Einstellung erlaubt, da es sich bei derselben nicht um die Beurtheilung der Zu- und Abnahme der Intensität des Interferenzbildes beim Drehen des untersuchten Krystalls handelt, sondern die Ortsveränderung des schwarzen Mittelbalkens (s. die Fig. 41, 42 a. a. O.) als Indicator dient. Ich habe mich überzeugt, dafs man nach kurzer Uebung die Lage des Hauptschnitts bis auf wenige Minuten sicher bestimmen kann, wenn man die Einstellung doppelt vornimmt, so dafs man zuerst in der Stellung abliest, in welcher man oben noch eine Drehung des Mittelbalkens nach rechts sieht, alsdann in der, in welcher man eine ähnliche Abweichung nach links wahrnimmt, von beiden das Mittel nimmt, und diese Operation, welche nicht mehr als eine Minute in Anspruch nimmt, 3 bis 4mal wiederholt. Durch die Methode der Umlegung der Platte um 180° und durch die Genauigkeit der Einstellung, welche die Brezina'sche Doppelplatte gewährt, hängt die Bestimmung des gesuchten Winkels zwischen Hauptschnitt und Krystallkante nur noch von der Genauigkeit ab, mit welcher die letztere an die auf der Trägerplatte eingerissenen Linien angelegt werden kann, da diese selbst stets genü-

gend genau parallel der Richtung 0° bis 180° des Nonienkreises herzustellen sind. Die parallele Befestigung des Krystalls geschieht nun aber bei allen bisher angewandten Stauroskopvorrichtungen nach dem Augenmaafs, und es liegt auf der Hand, dafs dieselbe selbst bei einem grofsen, schön ausgebildeten, tafelförmigen Krystall, dessen fragliche Kante eine beträchtliche Länge hat, nicht mit einer solchen Genauigkeit auszuführen ist, welche sich der erreichbaren Genauigkeit der eigentlichen Messung irgendwie nähert; die letztere wird also dadurch fast illusorisch gemacht. Bei kleinen Krystallen, deren Kanten sehr kurz sind, oder bei solchen, deren Flächen treppenartig abgesetzt, so dafs die Kante einen von ihrer eigentlichen Richtung abweichenden Verlauf zu haben scheint, wird der Fehler, den man bei jener Befestigung begehen kann, sicher mehrere Grade betragen. In dem letztern Fall ist nun auch das von den Schülern Grailich's benutzte Auskunftsmittel, — den Krystall eine Anzahl Mal abzunehmen, neu aufzusetzen, die ganze Messung entsprechend oft zu wiederholen und endlich die Mittel aller Werthe zu nehmen —, abgesehen von der grofsen Vervielfältigung der zur Messung nöthigen Zeit, nicht anwendbar, weil dann nicht, wie bei einem gut ausgebildeten Krystall, anzunehmen ist, dafs man denselben ebenso oft nach der einen, als nach der andern Seite abweichend, aufgesetzt hat; vielmehr wird man eine treppenförmig abgesetzte oder gekrümmte Kante stets nach einer und derselben Seite schief anlegen. Diesem Uebelstande kann man nun durch ein sehr einfaches Verfahren vollständig abhelfen, dadurch dafs man nämlich den Parallelismus der Krystallkante mit einer bestimmten Richtung am Krystallträger (welche Richtung aber nicht durch eingerissene Linien, sondern ebenfalls durch eine Kante dargestellt wird) prüft, indem man mittelst des Goniometers untersucht, ob die zwei Paar Flächen, welche diese beiden Kanten bilden, in krystallographischem Sinne in einer Zone liegen, anderenfalls die Abweichung (wie wir sehen werden, in sehr

einfacher Weise) bestimmt, und als Correction des gefundenen Winkels einführt.

Die Einrichtung des unter 1. beschriebenen Polarisationsapparates zur Beobachtung im parallelen Licht kann nun ohne grofse Veränderungen zugleich zur Herstellung eines solchen Stauroskops benutzt werden, und habe ich dasselbe nach dem soeben auseinandergesetzten Princip in folgender Weise construirt.

In den Träger *f* des Stativs (Fig. 2) wird das Rohr *c* mit *b*, aber ohne den Einsatz *g*, eingeschoben, so dafs also durch dasselbe *paralleles* linear polarisirtes Licht einfällt. Statt des Krystallträgers *i* wird nun der Träger *t*, ebenfalls am Rande durchbohrt, aufgesetzt; derselbe besteht aus einer Messingplatte mit viereckigem weitem Ausschnitt, neben welchem eine Stahlplatte *u* aufgeschraubt ist, deren vorderer oberer Rand von einer daran gelegten, zu ihr verticalen Fläche nur in zwei Punkten berührt wird. Die Verbindungslinie dieser beiden Punkte ist genau parallel der Linie $0^0 - 180^0$ des Nonienkreises *l*, mit welchem die Platte *t* ja in fester Verbindung steht. An dieser liegt in der erwähnten Weise die aus schwarzem Glase verfertigte *planparallele* Platte *v* an, nämlich mit einer schmalen Seitenfläche, welche genau rechtwinklich zur oberen Fläche ist, so dafs also die Kante zwischen der letztern und der schmalen Seitenfläche, welche Flächen beide polirt sind, genau parallel der Verbindungslinien $0^0 - 180^0$ des Nonienkreises ist. Die schwarze Platte ist nun mit einer im Centrum dieses Kreises befindlichen Oeffnung durchbohrt, auf welche der zu untersuchende Krystall mit Canadabalsam aufgekittet wird, und zwar sind mehrere solcher Platten mit verschieden grofsen Oeffnungen vorhanden. Zur Befestigung des Krystalls wird die kleine Platte, die durch eine Feder gegen *u* gepreſst wird, herabgenommen, die Krystallkante, um die es sich handelt, ungefähr parallel und möglichst nahe an die Kante der beiden polirten Flächen von *v* (*v'* und *v''* in Fig. 3) gelegt und so der Krystall befestigt; darauf wird Beides zusammen auf das Goniometer

gebracht und die Kante $v'v''$ centrirt und justirt, natürlich bei so steiler Incidenz, dafs Strahlen, an der Kante $v'v''$ vorbei, noch die Fläche w'' treffen können. Wenn der Krystall fest angedrückt ist, so mufs das von der Fläche w' reflectirte Bild zusammenfallen mit dem von v'; das der andern Krystallfläche w'' wird nur dann in derselben Zone liegen, wenn die Kante $w'w''$ wirklich genau parallel der Kante $v'v''$ ist. Statt diesen Parallelismus herzustellen, was ein langes Probiren erfordern würde, ist es das Einfachste, den Winkel zu bestimmen, um welchen der Strahl, der von w'' reflectirt wird, von der Ebene, in welcher die Reflexion von v', v'', w' stattfindet, abweicht, und aus diesem Winkel die Schiefe der Kante $w'w''$ gegen $v'v''$ zu berechnen.

Ist dieser Winkel $= \delta$, der Winkel der Kante $w' : w'' = \gamma$, der Einfallswinkel $= x$, also der Winkel der Richtung: leuchtendes Object — Krystall, mit der optischen Axe des Fernrohrs $= 2x$, so ist für den gesuchten Winkel zwischen Kante $v'v''$ und $w'w'' = \alpha$:

$$\sin \alpha = \frac{\sin \delta \sqrt{2}}{(1 + \cos 2x \cos \delta) \sin \gamma} \qquad \text{(I).}$$

Diese Formel[1]) verwandelt sich in die sehr einfache

$$\sin \alpha = \frac{\sin \delta}{\sin \gamma} \sqrt{2} \qquad \text{(II)}$$

für den Fall $2x = 90^0$, welchen man mit jedem Goniometer leicht realisiren kann[2]). Um den Winkel δ schnell bestimmen zu können, mufs man am Goniometer (das kleine, weiter unten beschriebene, dem ganzen Apparat beigegebene Goniometer ist vollständig für diesen Zweck einge-

1) Bei Herleitung dieser Formel, welche umständlicher ist, als es auf den ersten Anblick erschien, hat mich Hr. Löwenherz freundlichst unterstützt.

2) Bei dem weiterhin beschriebenen kleinen Goniometer in folgender Weise: das feststehende Fernrohr ist auf irgend einen Punkt, den man markirt, gerichtet; man dreht es um, schraubt es auf die Alhidade, richtet es auf *denselben* Punkt, liest ab, dreht genau um 90^0 und stellt das Beobachtungsobject (kleine Flamme u. dergl.) so auf, dafs es bei dieser Stellung am Mittelfaden steht.

richtet) ein Fernrohr mit grofsem Gesichtsfeld (5 bis 6°) haben, damit in allen Fällen das reflectirte Bild noch im Fernrohr sichtbar ist, selbst, wenn man den Krystall um 2 bis 3° schief angelegt hat. Das Fernrohr mufs ferner mit einem Glasmikrometer mit feiner Theilung versehen seyn, für welche der Winkelwerth eines Theiles (bei meinem Fernrohr = 18′ 30″) empirisch bestimmt ist. Alsdann kann der Winkel δ unmittelbar durch Multiplication dieses Strichwerthes mit der in Ganzen und Zehnteln der Mikrometertheile abgelesenen Abweichung vom Mittelstrich gefunden werden. Kennt man ferner aus der krystallographischen Untersuchung den Winkel γ und hat man in angegebener Weise $2x = 90°$ gemacht, so kann man die gesuchte Correction α der Stauroskopmessung unmittelbar aus der folgenden *Tabelle* (nach Formel II berechnet) ablesen, respective interpoliren.

Tabelle der Correction α für die Stauroskopmessungen.

	$\gamma = 20°$	$= 25°$	$= 30°$	$= 35°$	$= 40°$	$= 50°$	$= 60°$	$= 70°$	$= 80°$	$= 90°$
$\delta = 0°\ 10'$	0° 41′	0° 33′	0° 28′	0° 26′	0° 22′	0° 18′	0° 16′	0° 15′	0° 14′	0° 14′
0 20	1 23	1 7	0 57	0 49	0 44	0 37	0 33	0 30	0 29	0 28
0 30	2 4	1 40	1 25	1 14	1 6	0 55	0 49	0 45	0 43	0 42
0 40	2 45	2 14	1 53	1 39	1 28	1 14	1 5	1 0	0 57	0 57
0 50	3 27	2 47	2 22	2 3	1 50	1 32	1 22	1 15	1 12	1 11
1	4 8	3 21	2 50	2 28	2 12	1 51	1 38	1 30	1 26	1 25
1 10	4 50	3 54	3 18	2 53	2 34	2 9	1 54	1 45	1 41	1 39
1 20	5 31	4 28	3 46	3 17	2 56	2 28	2 11	2 0	1 55	1 53
1 30	.	4 58	4 12	3 40	3 18	2 46	2 26	2 14	2 8	2 6
1 40	.	.	4 43	4 6	3 40	3 5	2 43	2 30	2 24	2 21
1 50	.	.	.	4 31	4 2	3 23	3 0	2 46	2 38	2 36
2	.	.	.	.	4 24	3 42	3 16	3 1	2 52	2 49

Ist diese Correction bestimmt, so setzt man die Platte v wieder auf den Ausschnitt von t, der dadurch ganz bedeckt wird, auf, so dafs sie von der Feder festgehalten wird. Als Beobachtungsrohr benutzt man entweder s Fig. 2 mit dem Nicol r, oder, um ein verkleinertes und schärferes Interferenzbild zu erhalten, das Rohr n Fig. 1, aber nachdem man die drei untersten Objectivlinsen abgeschraubt hat, so dafs nur eine, und das Ocular übrig bleibt. Nachdem man dieses in den Träger m eingeschoben, das Nicolrohr r eingesetzt und beide Nicols gekreuzt hat, schiebt man von unten die Messingkappe x, welche die Brezina'sche Doppelplatte enthält, über, und dreht dieselbe in diejenige Stellung, in welcher sie die empfindliche Interferenzfigur zeigt. Diese Stellung ist durch eine Marke an n und x bezeichnet [1]). Da die Brennweite des Objectivsystems jetzt weit gröfser ist, mufs man das Ocularrohr q ziemlich weit ausziehen. Die eigentliche Messung geht nun ganz so vor sich, wie mit dem Brezina'schen Instrument; man liest mehrere Einstellungen ab, dreht dann die Krystallplatte (und zwar durch Umlegen der Platte v, so dafs die Fläche v'' wieder an u anliegt) um 180°, und macht ebenso viele Einstellungen. Die halbe Summe der Mittel beider Gruppen von Beobachtungen ist der gesuchte Winkel, an welchem aber noch die zuerst bestimmte Correction α anzubringen ist. Um die Genauigkeit der so verbesserten Methode zu prüfen, wandte ich einen Krystall an, bei welchem der Winkel der Schwingungsebenen mit gewissen Krystallkanten *absolut genau* bekannt ist, nämlich rhombischen Schwerspath, wo derselbe $= 0$. Ich fand ihn aus dem Mittel von vier Einstellungen auf jeder Seite, nach Anbringung der besprochenen Correction, $= 0^0\ 1',6$.

1) Ueberhaupt tragen alle drehbaren Theile des Instrumentes solche Marken, und sind dieselben stets, um die günstigen Bedingungen der Centrirung usw. herzustellen, zur Berührung zu bringen.

3. Axenwinkelapparat.

Das Stativ des Apparates (s. Fig. 4 Taf. I) zur Messung des optischen Axenwinkels in Luft von gewöhnlicher oder von höherer Temperatur, oder in Oel (bei Krystallen mit sehr grofsem Axenwinkel), ist demjenigen des Des Cloiseaux'schen Instrumentes ähnlich. In die beiden Röhren AA' werden einerseits das Beobachtungsfernrohr n (incl. q und r) mit allen Linsen, andererseits g, c und b, horizontal eingeschoben. Auf denselben ist der Kreis K befestigt, in dessen Centrum der drehbare Ring B die Alhydade C und einen zweiten Arm D, zur Drehung derselben, trägt. Dieser Ring B ist innen konisch ausgebohrt und umfafst einen zweiten Ring E, welcher durch die kleine Schraube ε festgeklemmt werden mufs, wenn man den Axenwinkel messen will (vergl. unter Messung der Brechungsexponenten). An dem unteren Ende von E ist nun die Pincette, welche die Krystallplatte trägt, angeschraubt. Für diese habe ich die Construction des Hrn. v. Lang, nur mit einer kleinen Verbesserung, gewählt (s. v. Lang, l. c.). Von zwei Scheiben F, welche federnd an einander liegen, ist die untere nach allen Seiten verschiebbar, und mit dieser die ganze übrige Pincette; diese Verschiebung dient zum Centriren der Krystallplatte, nachdem man G durch Lösen der Klemmschraube γ so weit niedergelassen hat, bis man durch das Fernrohr blickend, die Interferenzfigur am besten sieht, also eine klare, zur Messung geeignete Stelle des Krystalls sich in der verlängerten Axe des Fernrohrs befindet. Dann zieht man dasselbe so weit zurück, dafs man den Krystall selbst erblickt, und centrirt ihn, ebenso wie einen Krystall bei einer Goniometermessung (dabei löst man vortheilhaft die Schraube ε und dreht nur den Conus E, mufs aber vor der eigentlichen Messung diesen wieder festklemmen). Beim Einstellen der beiden Axenbilder auf den Mittelpunkt des Mikrometers wird man nun finden, dafs beide zu hoch, oder zu niedrig, oder ihre Verbindungslinie nicht horizontal ist; die Platte ist noch zu justiren, und diefs geschieht mittelst

der Kugelverschiebung (Petzval'sche Träger) *H*, deren Drehungscentrum einige Millimeter *unter* dem Ende der Pincette liegt, an welcher Stelle sich die Krystallplatte befindet, deren Centrirung also durch das Neigen derselben nach irgend einer Seite keine erhebliche Aenderung erfährt. Soweit die Construction des Hrn. v. Lang, dessen Pincette indessen den Uebelstand mit der Des Cloiseaux'schen theilt, dafs die kleine Glasplatte, auf der man gewöhnlich den Krystall mit Canadabalsam aufklebt, zwischen zwei gegenüberstehenden federnden Schneiden gefafst ist, und darum nicht festsitzt. Meine Pincette besteht aus einer nicht federnden Hälfte *J'* mit einer relativ grofsen ebenen vertikalen Fläche, auf welche die Glasplatte mittelst der Schneide der anderen federnden Seite *J'* festgepreſst wird; die Platte mufs also immer genau die Lage jener Ebene behalten. Die Pincette ist von stark vergoldetem Stahl gefertigt, um nicht in Oel zu rosten.

Bei der einfachen Messung des Axenwinkels in Luft, geht man mit den Sammellinsen und dem Objectiv des Fernrohres so nahe an die Krystallplatte heran, als es möglich ist, ohne dafs dieselbe beim Herumdrehen an eines der beiden Theile anstreift. Je gröfser die Breite der Platte, desto weiter mufs der Abstand der Linsen bleiben, desto kleiner ist das Gesichtsfeld, indefs bleibt es selbst bei sehr grofsen Platten noch grofs genug, um bei einiger Uebung schnell die Lage der Axen aufzufinden, wenn man den Krystall vorher im vertikalen Instrument betrachtet, und schon möglichst nahe in der richtigen Lage in der Pincette befestigt hat. Nach der Centrirung und Justirung nimmt man nun die Messung vor, indem man entweder das ganze Instrument auf einem schräg zu stellenden Untersatz aufwärts gegen den hellen Himmel kehrt, oder indem man im dunkeln Zimmer eine breite Leuchtgasflamme vor die Linse *a* setzt. Letzteres ist besonders für kleine oder wenig klare Platten zu empfehlen, für die grofse Intensität der Beleuchtung nöthig ist. Noch günstiger ist für solche die Beobachtung im homogenen Natriumlicht, wobei man passend

einen Bunsen'schen Brenner mit breiter schlitzförmiger Mündung anwendet, und in dessen Flamme einen Draht mit geschmolzenem Na_2SO_4 bringt (für andere Farben wende ich Li_2SO_4 und Tl_2SO_4 an). Will man eine recht genaue Messung (dann natürlich nur in homogenem Licht, da der Axenwinkel für verschiedene Farben verschieden) vornehmen, so stellt man durch Drehen des Armes *D* jede der beiden schwarzen Hyperbeln nicht blofs auf den mittelsten Strich des Mikrometers, sondern auch auf mehrere rechts und links benachbarte ein, liest bei jeder Einstellung den Nonius *C* ab, reducirt schliefslich jede der zwei Gruppen von Messungen auf den Mittelstrich, und nimmt das Mittel derselben. Die Differenz der beiden Mittelwerthe ist der gesuchte Winkel der optischen Axen bei ihrem Austritt in Luft.

Ganz ebenso operirt man in Oel, in welchem der Axenwinkel ein weit kleinerer ist, und welches man daher bei einiger Gröfse desselben häufig anzuwenden genöthigt ist. Auf das verstellbare Tischchen *L* kann das Oelgefäfs *M* aufgesetzt und durch λ festgeschraubt werden. Dasselbe wird vorher mit möglichst farblosem, gebleichten Oliven- oder Mohnöl, dessen Brechungsexponent bestimmt ist, gefüllt, und dann die Platte eingetaucht. In dem Des Cloiseaux'schen Instrument ist das Oelgefäfs so schmal, dafs man nur eine sehr kleine Platte darin umdrehen kann, in dem Lang'schen dagegen sehr weit; bei Anwendung des letztern mufs man aber auf ein grofses Gesichtsfeld verzichten. Um beide Vortheile geniefsen zu können, habe ich zwei Oelgefäfse von verschiedener Weite anfertigen lassen. Ist die zu untersuchende Platte für das erste zu grofs, so nehme ich das zweite, bei dessen Anwendung das Fernrohr (dicht an die Glaswand herangeschoben) viel weiter von dem Sammellinsensystem absteht, also nur ein kleineres Gesichtsfeld haben kann.

Dieselbe Verbinduug der Vortheile der beiden Apparate von Des Cloiseaux und Lang habe ich bei der Con-

struction des Des Cloiseaux'schen Erhitzungsapparates, zur Messung des Axenwinkels in höherer Temperatur, benutzt. Derselbe, Fig. 5 Taf. I, ist ein Luftbad mit zwei, neben dem Krystall befindlichen Thermometern, dessen Weite da, wo sich der Krystall befindet, in weiten Gränzen zu verändern ist. Dieſs geschieht dadurch, daſs die beiden Metallscheiben *N*, in welchen je das runde Planglas *O* eingesetzt und durch eine kleine Feder festgehalten wird (um es austauschen zu können, wenn es ja einmal durch zu schnelles Erhitzen springen sollte), in dem röhrenförmigen Ansatzstücke *P* mittelst eines Schlüssels herein- und herausgeschraubt werden können. Im ersteren Falle kann man das Sammellinsen-, wie das Objectivsystem, bis an die Platten *N* heranschieben, und hat somit einen engen Erhitzungskasten, bei groſsem Gesichtsfeld für die Beobachtung der Farbenringe. Hat man indeſs eine so groſse Platte, daſs sie in jenen engen Raum nicht zu drehen ist, so geht man mit *N*, soweit nöthig, heraus, und kann sich so einen dreimal so weiten Kasten herstellen. Die Erhitzung geschieht am regelmäſsigsten durch zwei kleine, seitlich unter dem Luftbad aufgestellte Bunsen'sche Brenner mit Regulirvorrichtung, deren Flamme beliebig verkleinert werden kann.

Bei genauer Messung des Axenwinkels ist es nöthig, zugleich zu untersuchen, ob die angewandte Krystallplatte genau normal zur Halbirenden der beiden Axen geschliffen ist [1]). Ich habe diesen Zweck nach dem Vorschlage des Hrn. Groſsmann mit Hülfe eines schon vielfach verwendeten Princips erreicht, nämlich durch Spiegelung eines

1) Die von Hrn. Des Cloiseaux angegebene, sehr bequeme Methode ist nicht immer genau genug. Sie besteht darin, daſs man im vertikalen Instrument beobachtet, ob die beiden Axenbilder (dieſs setzt voraus, daſs beide im Gesichtsfeld sind) gleichweit von dem Mittelstrich des Glasmikrometers abstehen. Die richtige Centrirung des Nullpunktes des Mikrometers läſst sich wohl leicht durch Drehen des Fernrohres *n* controliren, wobei jener Punkt dieselbe Stelle auf dem Axenbild behalten muſs, aber die Methode setzt voraus, daſs die Krystallplatte genau senkrecht zur Axe des Fernrohrs liegt, was man nicht controliren kann.

Fadenkreuzes auf der Oberfläche der Krystallplatte. In das Ocularrohr *q* des Fernrohrs wird nach Wegnahme des Nicols *r* ein kleines Rohr, Fig. 6, eingeschoben, so dafs dessen Ausschnitt mit einem der beiden, unter 1., erwähnten Schlitze coincidirt; jenes Rohr trägt eine kleine Spiegelglasplatte, welche man von oben mittelst eines in die Fassung einzustekkenden Stahlstäbchens drehen kann. Läfst man nun das Licht einer seitlich aufgestellten Flamme in den Schlitz fallen, so dafs es von dem unter 45° aufgestellten Spiegel parallel der Axe des Fernrohrs reflectirt wird, bis es an die Oberfläche der Krystallplatte gelangt, so wird es hier (besonders wenn man hinter die Platte mattes schwarzes Papier schiebt) in derselben Richtung zurückgeworfen, wenn die polirte oder mit Glas bedeckte Oberfläche der Krystall platte, genau senkrecht zur Axe des Fernrohrs steht. Man wird also im anderen Falle das von der Platte reflectirte Bild der Glasmikrometerstriche *neben* dem direct gesehenen Bilde erblicken, und beide Bilder durch Drehung der Krystallplatte, vermittelst des Armes *D*, zur Deckung zu bringen haben. Nachdem man bei dieser Stellung den Nonius abgelesen, hat man einzeln die Ablesungen der Einstellung jeder der beiden optischen Axen zu machen. Die letzteren beiden Ablesungen müssen gleichweit nach verschiedenen Seiten von der ersten entfernt seyn, wenn die Platte genau senkrecht zur optischen Mittellinie geschnitten ist.

4. Goniometer.

Hr. Des Cloiseaux hat den Kreis seines Axenwinkelapparates zugleich, durch Zufügung eines festen Fernrohrs mit Spalt und eines mit dem Nonius drehbaren Beobachtungsfernrohrs, für ein kleines Goniometer zur *Bestimmung der Brechungsexponenten* benutzt. Diese Einrichtung habe ich ebenfalls adoptirt, aber das bewegliche Fernrohr so eingerichtet, das es ebenso auch fest mit dem Kreise verbunden werden kann, während der Prismenträger sich mit dem Nonius bewegt. Dadurch ist das Goniometer in ein solches zur *Messung der Winkel an Krystallen* verwandelt,

und dürfte die Genauigkeit der Theilung, welche eine Ablesung auf 1', mit einer Sicherheit von 0',5, gestattet, fast für alle krystallographischen Zwecke ausreichend seyn. Bei dieser Art der Messung braucht nur das Fernrohr *Q* in der in Fig. 7 angegebenen Weise, mit dem Arm *R*, an dem Kreis befestigt zu werden, und man benutzt als Object eine entfernte Flamme oder einen glühenden dünnen Platindraht oder dergl. In den inneren cylindrischen Raum des Conus *E* ist nun ein langer Cylinder *S'* einzuschieben, welcher oben eine vollständige, im Wesentlichen nach dem Princip von Oertling construirte, Centrir- und Justirvorrichtung, *S*, trägt. Auf diese kann je nach der Gröfse des Krystalls ein kleineres oder gröfseres Tischchen aufgesetzt werden. Um den Krystall centriren zu können, ist vor das Fernrohr *Q* eine Loupe vorzuschlagen. Diese Form des Instrumentes bietet ein aufserordentlich bequemes und schnell zu handhabendes krystallographisches Goniometer dar, welches wegen der horizontalen Stellung des Krystallträgers selbst Krystalle, welche auf einer Stufe aufsitzen, zu messen gestattet. Das Glasmikrometer des Fernrohrs ist mit einer Reihe von äquidistanten Strichen versehen, um es zu dem oben bereits beschriebenen Verfahren mit dem Stauroskop benutzen zu können.

Will man das Goniometer zur Bestimmung von *Brechungsexponenten* benutzen, so wird, wie in Fig. 8 ersichtlich, das Fernrohr *Q* in seiner Hülse umgekehrt und mit dem Träger *R'* auf den Arm *D* aufgeschraubt, dagegen das Spaltfernrohr *T* mittelst des Armes *T'* und der gleichbezeichneten Schraube von unten fest mit dem Kreise *K* verbunden. Von dem Arm *T'* reicht ein runder Stift aufwärts durch die Oeffnung von *E*, und auf diese kann ein einfaches kleines Tischchen *U* für das Prisma aufgesteckt werden. Besitzt man aber das oben beschriebene krystallographische Goniometer, so ist es weit vorzuziehen, die Centrir- und Justirvorrichtung *S* und *S'* in den Conus *E* einzuschieben, da man dann das mit Wachs befestigte Prisma

nicht mit freier Hand zu justiren braucht. Es ist für den in Rede stehenden Zweck nur noch nöthig, das Prisma nebst den Theilen S und S' von der gemeinsamen Drehung des Nonius und des Fernrohrs Q frei zu machen. Dieſs geschieht dadurch, daſs man den Conus E vor dem Anschrauben des Fernrohrarmes T' herausnimmt, darnach wieder einsetzt und in T'' einschraubt, wobei seine äuſsere konische Fläche nicht wieder zur Berührung mit der Innenfläche von B gelangt, er also von der Drehung von B unabhängig wird s. Fig. 9. Dabei bleibt das Prisma für sich selbst immer noch drehbar (und zwar dadurch, daſs man den Cylinder S' von unten mit der Hand dreht), so daſs man dasselbe bequem in diejenige Stellung bringen kann, in welcher es das Minimum der Ablenkung zeigt.

Um endlich auch den Brechungsexponenten doppelbrechender Medien bestimmen zu können, ist auf das Spaltfernrohr ein kleines Rohr V mit einem Nicol aufzuschieben, dessen Drehung erlaubt, den Hauptschnitt des Nicols einmal vertikal, einmal horizontal zu stellen, und also die beiden entstehenden Spectren getrennt zu betrachten (vergl. über die Messung der Brechungsexponenten doppelbrechender Krystalle die Arbeit des Hrn. v. Lang, Wien. Akad. Sitzungsber. Bd. XXXVII, S. 379).

III. *Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen, zunächst des Tantalits, Columbits und Pyrochlors;* von *C. Rammelsberg.*

(Aus d. Monatsber. d. Akad. 1871 Apr.)

Alle Mineralien, welche Tantal und Niob enthalten, sind, soweit unsere Kenntnisse reichen, auf wenige Punkte der Erde beschränkt, und haben sich auch an diesen Stellen niemals in gröfseren Massen gefunden. Sieht man von äufserst spärlichen zum Theil sogar noch problematischen Fundorten ab, so beschränken sie sich auf Scandinavien, Finland, die Gegend von Miask am Ural, Bodenmais im Böhmerwald, Limoges in Frankreich, die Staaten Massachusets, Connecticut und New-Hampshire in Nordamerika und Grönland. Freilich ist das Vorkommen des Tantals und Niobs nicht auf solche Verbindungen beschränkt, in welchen diese Elemente als wesentliche Bestandtheile auftreten; der Zukunft mag es vorbehalten seyn, ihre Gegenwart auch in Mineralien nachzuweisen, in welchen sie in sehr geringer Menge vorkommen, und andere Elemente gleichsam vertreten, bis jetzt wissen wir jedoch nur, dafs in manchem Wolfram und Zinnstein Spuren von Tantal oder Niob enthalten sind.

Die Geschichte der mineralogisch-chemischen Erforschung der Tantalmineralien beginnt mit den Entdeckungen Hatchett's und Ekeberg's im J. 1801, deren Jener in einem Mineral aus Massachusets, dem späteren Columbit, das Oxyd eines neuen, von ihm jedoch nicht isolirten Metalls, des Columbiums fand, während Ekeberg sowohl in einem finländischen Mineral, dem Tantalit, als auch in einem bei Ytterby in Schweden vorkommenden, ein Tantaloxyd entdeckte, dessen Eigenthümlichkeit von Klaproth bestätigt wurde. Später bewies Wollaston, dafs das Columbium-

oxyd und das Tantaloxyd der nämliche Körper wären, für welchen der Name Tantalsäure allgemein üblich wurde.

Die chemischen Eigenschaften der Tantalverbindungen wurden sodann durch Berzelius erforscht, wiewohl sich seine Arbeiten auf die schwedischen und finländischen Mineralien und die aus ihnen erhaltene Tantalsäure beschränkten. Er war es auch, welcher die Methode der Zerlegung dieser Körper durch saures schwefelsaures Kali erfand.

Die Zahl der Tantalmineralien vermehrte sich im Laufe der Zeit durch den Pyrochlor, den Fergusonit, Aeschynit, Euxenit, Wöhlerit, Samarskit, Uranotantal und andere, mit deren Untersuchung Wöhler, Hartwall, Hermann, Scheerer, N. und A. Nordenskiöld sich beschäftigten. Niemand jedoch hat sich gröfsere Verdienste in diesem Felde erworben als Heinrich Rose.

Schon 1835 hatte Breithaupt[1]) die Isomorphie von Tantalit (Columbit) und Wolfram, von Fergusonit und Scheelit (und Scheelbleierz) nachgewiesen. Zehn Jahr später kam G. Rose[2]), indem er die Formen des Wolframs und des Columbits näher verglich, gleichfalls zu dem Schlufs, dafs beide isomorph seyen. Dieser Umstand war es, welcher H. Rose veranlafste, die Tantalite und Columbite von neuem zu untersuchen. Dazu kam noch die zuerst von Wollaston gemachte Bemerkung, dafs die Tantalsäure aus finländischem Tantalit und aus amerikanischem Columbit ein sehr abweichendes Volum-Gewicht besitzen.

So entstand jene denkwürdige Reihe von Untersuchungen, welche H. Rose seit 1840 mit unermüdlicher Ausdauer länger als zwanzig Jahre, bis zu seinem Tode, fortgesetzt hat, und deren bleibendes Resultat die Entdeckung des Niobs war. In ihrem Verlauf wurden von ihm selbst oder von seinen Schülern auch andere tantalhaltige Mineralien, wie Yttrotantalit, Fergusonit, Tyrit usw. von neuem untersucht.

1) Journ. f. p. Ch. 4, 268.

2) Pogg. Ann. 64, 171.

Die Geschichte der Chemie wird dieser grofsen Arbeit stets einen ehrenvollen Platz einräumen, wenn es auch ihrem Urheber nicht vergönnt war, sein Ziel zu erreichen; dem jüngeren Chemiker wird ihr Studium den Weg zeigen, welcher in einem von Schwierigkeiten umgebenen Gebiet betreten wurde, und wie es geschah, dafs der Führer inmitten der angestrengtesten Arbeit den richtigen Pfad verliefs und, ohne es zu ahnen, auf einen Irrweg gerieth.

Im Jahre 1844 erklärte H. Rose, die Säure des finländischen und schwedischen Tantalits bestehe wesentlich nur aus einer Substanz, derselben, welche Berzelius früher schon charakterisirt habe, und für welche der Name *Tantal*säure beibehalten werden müsse. Der Tantalit (Columbit) aus Bayern und Nordamerika aber enthalte zwei Säuren, deren eine der Tantalsäure höchst ähnlich, ihr vielleicht identisch, die andere aber eine neue Säure, Niobsäure sey. Diese Resultate beruhten, hauptsächlich auf dem Studium der flüchtigen Chloride, welche die metallischen Säuren der Tantalmineralien beim Erhitzen mit Kohle in Chlor liefern.

Auf diesem Wege bildeten sich aus der Säure des bayrischen Tantalits zwei verschiedene Chloride, ein gelbes schmelzbares, flüchtigeres und ein weifses unschmelzbares, minder flüchtiges. Wurde dieses letztere für sich durch Wasser zersetzt, die abgeschiedene Säure von neuem mit Kohle und Chlor behandelt, so entstanden zwar wiederum beide Chloride, aber nach mehrfacher Wiederholung glückte es, aus der Säure nur das weifse Chlorid zu erhalten. Diefs war Niobchlorid; mit Wasser gab es Niobsäure.

Im Jahre 1846 machte H. Rose bekannt, dafs die neben der Niobsäure im bayrischen und amerikanischen Tantalit enthaltene Säure doch von der Tantalsäure verschieden sey. Er bezeichnete sie als Pelopsäure. Das gelbe schmelzbare Tantalchlorid aus der Säure der nordischen Tantalite habe jedoch so grofse Aehnlichkeit mit dem Pelopchlorid, dafs erst eine lange und gründliche Prüfung ihn von der Verschiedenheit beider überzeugt habe. Ohne eine solche würde man sehr geneigt seyn, zu glauben, die Pelopsäure

sey nichts als ein Gemenge von Tantalsäure mit etwas Niobsäure.

Nach Verlauf von sieben Jahren hatte sich die Ansicht von der Selbstständigkeit beider Säuren noch mehr befestigt, zugleich aber auch ein höchst merkwürdiger Zusammenhang zwischen Pelop- und Niobsäure gefunden.

Bei gelindem Erhitzen von reiner Niobsäure mit viel Kohle in Chlor bildete sich an Stelle des weifsen Niobchlorids das gelbe Pelopchlorid; die Säure aus demselben aber gab in gewöhnlicher Art wiederum beide Chloride. Beide Chloride enthalten also dasselbe Metall, das gelbe ist reicher an Chlor, die ihm entsprechende Pelopsäure mithin eine höhere Oxydationsstufe des Niobs. Allein erst im Jahre 1858 entschlofs sich H. Rose zu der dadurch nothwendig gewordenen Aenderung der Namen, indem er die frühere Pelopsäure nun als Niobsäure, die bisherige Niobsäure als Unterniobsäure bezeichnete.

Die Formel der Tantalsäure, welche Berzelius als $Ta^2 O^5$ genommen hatte, verwandelte H. Rose in $Ta O^2$, ebenso bezeichnete er die Niobsäure als $Nb O^2$, die Unterniobsäure aber, seinen analytischen Untersuchungen zufolge als $Nb^2 O^3$.

An und für sich war es leicht denkbar, dafs der nämliche Weg je nach Umständen zur Bildung von zwei verschiedenen Chloriden führte, denn es liegen bei anderen Elementen hiefür Beweise genug vor. Allein es gelang H. Rose auf keine Art, beide Säuren des Niobs in einander zu verwandeln, alle Reductionsmittel vermochten diefs nicht bei der Niobsäure, und kein oxydirendes Agens wirkte auf die Unterniobsäure. H. Rose bekannte selbst, es sey diefs ein Fall ohne Beispiel in der Chemie. Auch hat er zwar die Bildung des gelben Niobchlorids aus dem weifsen Unterniobchlorid, wie er glaubte, unzweifelhaft nachgewiesen, jedoch nicht direct, durch die Einwirkung von Chlor auf letzteres, was wohl zu beachten ist, sondern immer nur nach vorgängiger Verwandlung in die Säure, und ebensowenig scheint er die Wirkung reducirender Körper, z. B.

des Wasserstoffs, auf das gelbe Niobchlorid untersucht zu haben.

Das Ergebnifs in Bezug auf die natürlichen Verbindungen war demnach: der finländische und schwedische Tantalit, sowie der Yttrotantalit enthalten Tantalsäure, $Ta O^2$, der sogenannte Columbit (Bayern, Nordamerika, Grönland, Ural), der Samarskit und andere enthalten Unterniobsäure, $Nb^2 O^3$, während man doch Niobsäure, $Nb O^2$, in ihnen hätte erwarten sollen, was jedoch durch die analytischen Data nicht annehmbar erschien.

Marignac hat in einer Reihe wichtiger Arbeiten festgestellt, dafs die Doppelfluorüre des Siliciums, Zirkoniums, Titans und Zinns und ein- oder zweiwerthiger Elemente, bei analoger Zusammensetzung, wasserfrei oder bei gleichem Wassergehalt, isomorph sind, woraus die Analogie der Säuren jener Körper als RO^2 und insbesondere die Formel SiO^2 für die Kieselsäure folgt.

Berzelius hatte längst bewiesen, dafs molybdän- und wolframsaure Salze sich durch keinen noch so grofsen Ueberschufs von Fluorwasserstoffsäure in Doppelfluorüre verwandeln lassen, sondern dafs nur die Hälfte des Sauerstoffs durch Fluor ersetzt wird. Die entstehenden Körper hatte man als Verbindungen entsprechend zusammengesetzter Oxysalze und Doppelfluorüre betrachtet. Marignac bewies, dafs die Fluoxywolframiate isomorph sind den im Uebrigen analog zusammengesetzten sauerstofffreien Doppelfluorüren des Si, Zr, Ti und Sn.

Als Marignac die metallische Säure des bayrischen Columbits, H. Rose's Unterniobsäure, mit Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium behandelte, fand er, dafs sich auch hier, wie beim Wolfram, Nioboxyfluorüre bilden, dafs diese durch überschüssige Fluorwasserstoffsäure in reine Doppelfluorüre verwandelt, diese letzteren aber durch Wasser wieder in jene und in freie Säure zersetzt werden. Die Untersuchung dieser Salze zeigte dann, dafs das Niobfluorid nothwendig 5 At. Fluor enthalten müsse.

Bei dieser Gelgenheit machte Marignac eine Beobach-

tung, welche H. Rose's Arbeiten eine ganz neue Deutung verlieh. Die Säure der sogenannten Columbite gab, mit Fluorwasserstoffsäure und Fluorkalium behandelt, zuerst das schon aus Berzelius's Untersuchungen bekannte sehr schwerlösliche Kalium-Tantalfluorid, und dann das zehnmal leichter lösliche Kalium-Nioboxyfluorid. Dieses letztere ist isomorph mit dem entsprechenden Wolframsalz, das Tantalsalz aber mit dem analogen sauerstofffreien Kalium-Niobfluorid.

Inzwischen bestimmten Deville und Troost das Gas-Volum-Gewicht des sogenannten Unterniobchlorids und fanden, dafs es Sauerstoff enthält, ein Oxychlorid ist, welchem die auch von Marignac angenommene Zusammensetzung $NbOCl^3$ zukommt, während das gelbe Niobchlorid seiner Dampfdichte zufolge $NbCl^5$ seyn mufs.

Wir dürfen nicht übersehen, dafs diese neuen Resultate noch von anderer Seite Bestätigung fanden. Blomstrand hat, zum Theil schon früher als Marignac, die Behauptung ausgesprochen, in den Tantaliten und Columbiten gebe es nur zwei Säuren, die Niobsäure liefere ein gelbes Chlorid und ein weifses Oxychlorid, doch hielt er vorläufig an den Formeln TaO^2 und NbO^2 fest. Später stimmte er indessen der Annahme Ta^2O^5 und Nb^2O^5, welche aus den Untersuchungen Devill's und Marignac's folgt, vollkommen bei.

Wir begreifen jetzt, welche Umstände Hr. Rose zu einer falschen Deutung der Erscheinungen veranlafst haben. Er hatte zu Anfang ganz richtig erkannt, dafs in den Columbiten zwei Säuren enthalten sind, wenngleich er die Identität seiner Pelopsäure mit der Tantalsäure läugnete. Aber er gerieth auf einen Abweg, als er aus seiner Niobsäure ausschliefslich ein gelbes Chlorid erhielt, und glaubte, dasselbe sey identisch mit demjenigen, welches aus der rohen Säure des Columbits erhalten wird. Jetzt wissen wir freilich, jenes aus dem festen weifsen Oxychlorid hervorgegangene war reines Niobchlorid, das letztere aber war ein Gemenge von Tantal- und Niobchlorid. Dieser Irrthum

war sehr verzeihlich, denn beide Chloride gleichen einander ungemein, sie differiren im Schmelzpunkt und im Siedepunkt nur um wenige Grade. Erst das Studium der Fluorverbindungen vermochte die Gegenwart des Tantals neben Niob zu enthüllen.

Gewifs ist es eine seltsame Fügung, dafs H. Rose, der Entdecker der flüchtigen Oxychloride (Acichloride) des Chroms, Molybdäns und Wolframs, während er bewies, dafs die den Säuren entsprechenden vermeintlichen Superchloride der beiden letzteren sauerstoffhaltige Körper sind, das Oxychlorid des Niobs verkannte und für reines Chlorid erklärte. Aber die letzten Jahre haben eine gleiche Berichtigung eines alten Irrthums beim Vanadin zu Tage gefördert. Die schönen Arbeiten Roscoe's haben gelehrt, dafs Berzelius für Vanadinchlorid hielt, was ein Oxychlorid ist, und dafs die Vanadinsäure gleich der Tantal- und Niobsäure 5 At. Sauerstoff enthält, wodurch die von mir nachgewiesene Isomorphie ihres Bleisalzes mit dem Phosphat und Arseniat ihre Erklärung findet.

Die von Marignac, Blomstrand und Deville gefundenen Thatsachen lassen sich mit den Arbeiten H. Rose's zu einem Ganzen zusammenfassen, welches den dermaligen Stand unserer Kenntnisse von den Tantal- und Niobverbindungen wiedergiebt, wenn man nämlich in den zahlreichen Abhandlungen H. Rose's eine kritische Sichtung des Materials vornimmt. Denn es ist klar, dafs sein Unterniobchlorid und Alles, was er aus demselben erhielt, reine Niobverbindungen waren, während seine Angaben über Tantalverbindungen sich zuweilen auf reine, zuweilen auf niobhaltige Substanzen beziehen, und endlich alles, was er zuletzt als Niobchlorid, Niobsäure und niobsaure Salze beschrieben hat, keine Verwendung finden kann, weil es Gemenge waren. In diesem Sinne habe ich vor einiger Zeit die Thatsachen in gedrängter Form zusammengestellt [1]).

Die vorliegende Arbeit hat es mit den natürlichen Tantal- und Niobverbindungen zu thun. Von ihrer wahren

1) Pogg. Ann. Bd. 136, S. 177, 352.

Natur geben die bisherigen Untersuchungen ein unsicheres oder unrichtiges Bild, weil es erst jetzt möglich ist, über die Natur ihrer Säuren zu entscheiden, und blos Marignac und Blomstrand haben diese Frage bei einigen der bisher gehörigen Mineralien zu lösen gesucht.

Noch ein anderer Gesichtspunkt fordert zu einer Revision des Materials auf. In nicht wenigen tantal- und niobhaltigen Mineralien hat man Titan, Zirkonium und Thorium gefunden, und viele enthalten Yttrium. Es war die Aufgabe, die Gegenwart jener zu constatiren und ihre Menge möglichst genau zu bestimmen. Die bekannten analytischen Methoden sind zur Scheidung dieser Körper nicht ausreichend, es mufsten namentlich einzelne Verhältnisse, welche Zirkonium und Thorium betreffen, näher untersucht werden. Vor Allem aber durfte sich der Analytiker nicht begnügen, gleich seinen Vorgängern zwei oder drei Oxyde als Yttererde zu bezeichnen, er hatte auch hier die Pflicht diese Körper genauer zu prüfen und ihr Verhalten mit dem zu vergleichen, was Marc Delafontaine, sowie Bahr und Bunsen in letzter Zeit gefunden haben.

Die vorliegende Abhandlung betrifft I. den Tantalit und Columbit und II. den Pyrochlor. Der Verfasser wird später die Resultate seiner Untersuchungen des Fergusonits, Yttrotantalits, Euxenits und anderer Glieder der Tantalgruppe mittheilen.

I. Tantalit und Columbit.

Die älteren Analysen und die von ihm selbst oder seinen Schülern ausgeführten hat H. Rose veröffentlicht [1]). Dazu kommen noch Versuche von Arppe und von A. Nordenskiöld an finländischen Tantaliten.

Da Blomstrand und Marignac sich vorzugsweise mit den niobreichen Abänderungen, den Columbiten, beschäftigt haben, so glaubte ich zunächst die finländischen und schwedischen Tantalite untersuchen zu müssen.

1) Pogg. Ann. Bd. 63, 317 (1844). 105, 85 (1858). 118, 339 406 (1863).

Zur Analyse der Tantalite ist dem, was H. Rose darüber gesagt hat, wenig hinzuzufügen. Die durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Auskochen mit Wasser erhaltenen Metallsäuren sind niemals rein; sie enthalten Eisen, Zinn und bisweilen Wolfram und Titan. Ich habe sie stets mit Schwefel und kohlensaurem Natron geschmolzen, und die Masse mit Wasser behandelt. Aus der stark verdünnten Flüssigkeit wurde durch verdünnte Schwefelsäure Zinnsulfid gefällt, welches durch Rösten in Zinnsäure verwandelt wurde, während sich aus dem Filtrat beim Eindampfen öfters noch ein wenig Schwefelwolfram abschied. Die Metallsäuren wurden dann mit verdünnter Schwefelsäure digerirt und das dadurch aufgelöste Eisen bestimmt, worauf sie von neuem mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und durch Wasser abgeschieden wurden.

Die von den Metallsäuren geschiedene eisen- und manganhaltige Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff stets einen geringen dunkelbraunen Niederschlag, in welchem sich Zinn mit Spuren von Kupfer und Blei nachweisen läfst.

Die Metallsäuren, früher stets als Tantalsäure bezeichnet, wurden mit der zwei- bis dreifachen Menge sauren Fluorkaliums in gelinder Hitze zusammengeschmolzen. Die erkaltete Masse ward mit vielem Wasser digerirt, zuletzt gekocht, und dabei mit etwas Fluorwasserstoffsäure versetzt. Zuweilen löste sich alles klar auf, häufig blieb aber ein kleiner Rückstand, welcher mit saurem Kalisulfat geschmolzen werden mufste, um die Menge der unaufgelösten Metallsäuren zu erfahren. Bei so tantalreichen Verbindungen, wie die eigentlichen Tantalite, scheidet sich ein grofser Theil des Kalium-Tantalfluorids K^2TaFl^7 schon während des Erkaltens in feinen nadelförmigen Krystallen ab, denn dieses Salz erfordert 150 bis 200 Th. Wasser zur Auflösung. Man filtrirt es ab und verdampft die Flüssigkeit bis auf zwei Drittel ihres Volums, und erhält so den Rest des Salzes, nachdem das Ganze 24 Stunden kalt gestanden hat. Selten habe ich bei wiederholtem Eindampfen des Restes noch ein wenig von dem Salz gewonnen.

Aus dem Gewicht des getrockneten Salzes hätte sich die Menge des Tantals oder der Tantalsäure berechnen lassen. Doch habe ich diefs selten gethan, vielmehr vorgezogen, es mit Schwefelsäure zu zerlegen und die Säure direct zu bestimmen. Denn eine kleine Menge Eisen liefs sich auch hier noch abscheiden.

Setzt man das Abdampfen der sauren fluorhaltigen Mutterlauge weiter fort, so erscheinen nach dem Abkühlen statt der Nadeln des Tantalsalzes feine glänzende Blättchen, welche dem Kalium-Nioboxyfluorid angehören.

Es wird später von den Niobverbindungen aus den nordischen Tantaliten speciell die Rede seyn, wenn eine hinreichende Menge zu ihrer Prüfung vorhanden ist. Vorläufig liegt kein Grund vor, an ihrer Identität mit den aus Columbiten dargestellten zu zweifeln. In Bezug auf diese will ich blos bemerken, dafs das Nioboxyfluorid aus der Niobsäure des Columbits von Bodenmais 44,78 Proc. Niobsäure gegeben hat. Marignac erhielt im Mittel 44,36 Proc., und die Formel $K^2NbOFl^5 + aq$ verlangt 44,52 Proc.

Die niobhaltige Flüssigkeit wurde zuletzt mit Schwefelsäure abgedampft und der Rückstand geglüht. Wasser schied dann die Niobsäure ab. Wie dieselbe auf Titansäure geprüft wurde, wird weiterhin gezeigt werden.

Bei den Berechnungen ist angenommen:

Ta = 182	Ta^2O^5 = 18,02 Proc.	Sauerstoff
Nb = 94	Nb^2O^5 = 28,85	»	»
Sn = 119			
Fe = 56			
Mn = 55.			

1. Tantalit von Härkäsaari, Kirchspiel Tammela, Finland.

Verwachsen mit rothem Orthoklas, Quarz und weifsem oder röthlichem Glimmer. Das Pulver ist braunschwarz. V. G. = 7,384 (7,325).

4,92 gaben 3,756 Tantalsäure, 0,371 Niobsäure, 0,034 Zinnsäure, 0,76 Eisenoxyd, 0,074 Manganoxydoxydul, oder

Tantalsäure	76,34
Niobsäure	7,54
Zinnsäure	0,70
Eisenoxydul	13,90
Manganoxydul	1,42
	99,90.

2. Tantalit von Rosendal (Björkboda), Kirchspiel Kimito, Finland.

Etwas rother Orthoklas hängt den Stücken an [1]). Pulver braunschwarz. V. G. = 7,277.

4,867 verloren beim Glühen nur 0,004 und gaben 3,43 Tantalsäure, 0,639 Niobsäure, 0,04 Zinnsäure, 0,773 Eisenoxyd und 0,063 Manganoxydoxydul, oder

Tantalsäure	70,53
Niobsäure	13,14
Zinnsäure	0,82
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul	1,20
	99,99.

3. Tantalit von Skogböle, Kirchspiel Kimito.

Bruchstücke ohne sichtbare fremde Einmengung. Pulver schwärzlich. V. G. = 7,272.

Die Analyse, schon vor längerer Zeit ausgeführt, beschränkte sich auf die Ermittlung der Metallsäuren, und gab:

Tantalsäure	69,97
Niobsäure Titansäure	12,26
Zinnsäure	2,94
Eisenoxydul Manganoxydul	(14,83)
	100.

Die Menge der Titansäure beträgt höchstens 1 Proc.

1) Der Tantalit dieses Fundorts ist erst später aufgefunden worden. A. Nordenskiöld hat ihn analysirt (Pogg. Ann. 107, 374), sowie später auch Blomstrand. Beide haben jedoch die Säuren nicht geschieden.

4. Tantalit von Skogböle, Kimito.

Schwarze Bruchstücke, mit denen etwas hochrother Orthoklas und weifser Glimmer verwachsen sind. Pulver braunschwarz, V. G. = 7,232.

Das Material war mir von A. Nordenskiöld als »Ixiolit« mitgetheilt worden.

3,830 verloren beim Glühen 0,009 und gaben 2,435 Tantalsäure, 0,737 Niobsäure, 0,065 Zinnsäure, 0,391 Eisenoxyd und 0,246 Manganoxydoxydul, oder

Tantalsäure	63,58
Niobsäure	19,24
Zinnsäure	1,70
Eisenoxydul	9,19
Manganoxydul	5,97
Glühverlust	0,23
	99,91

5. Tantalit von Broddbo bei Fahlun, Schweden.

Schwarze Bruchstücke von mattem Aussehen, ohne beibrechende Mineralien. Pulver braunschwarz. Volum-Gewicht = 6,311.

4,0 gaben 0,03 Glühverlust, 1,9855 Tantalsäure, 1,171 Niobsäure, 0,1 Zinnsäure mit Spuren von Wolframsäure, 0,612 Eisenoxyd und 0,124 Manganoxydoxydul. Die Menge der Tantalsäure wurde aufserdem durch zwei besondere Bestimmungen controlirt.

Tantalsäure	49,64	48,56	49,11
Niobsäure	29,27		
Zinnsäure und Spur Wolframsäure	2,49		
Eisenoxydul	13,77		
Manganoxydul	2,88		
Glühverlust	0,75		
	98,80.		

6. Tantalit, angeblich von Broddbo.

Ein von dem verstorbenen Mineralienhändler Böhmer erhaltenes derbes Bruchstück, dessen Fundort möglicherweise ein anderer ist. Dem vorigen ähnlich. Vol.-Gew. = 6,082.

2,728 gaben: 1,15 Tantalsäure, 1,097 Niobsäure, 0,005 Zinnsäure, 0,485 Eisenoxyd, 0,0315 Manganoxydoxydul, worin ein wenig Kalk enthalten war.

Tantalsäure	42,15
Niobsäure	40,21
Zinnsäure	0,18
Eisenoxydul	16,00
Manganoxydul Kalk	1,07
	99,61.

Aufser diesen meinen Analysen von Tantaliten existirt nur noch eine einzige von Marignac von einem schwedischen, doch also wohl von Broddbo, dessen V. G. = 7,03 ist. Es wurden jedoch nur die Säuren untersucht.

Tantalsäure	65,60
Niobsäure [1])	10,88
Zinnsäure	6,10
Eisen- Mangan- oxydul	(17,42)
	100.

Hermann, welcher behauptete, dafs der Columbit von Bodenmais keine Tantalsäure enthalte, hat doch das unbestreitbare Verdienst, in dem Tantalit von Kimito bereits im J. 1857 die Gegenwart der Niobsäure nachgewiesen zu haben [2]). Er stellte die Natronsalze der Metallsäuren dar,

1) Titanhaltig.

2) J. f. pr. Chem. 70. 193.

und erhielt in Folge der verschiedenen Löslichkeit einen Theil, dessen Säure ein V. G. von 5,5 hatte, welche vor dem Löthrohr in Phosphorsalz und ebenso mit Chlorwasserstoffsäure und Zink braune Färbungen gab, mithin Niobsäure war. Die Analyse zweier Tantalite von Kimito hatte ihm gegeben:

	1.	2.
Tantalsäure	73,07	68,30
Niobsäure	11,02	9,33
Zinnsäure	0,70	6,94
Titansäure	.....	0,61
Eisenoxydul	12,40	9,49
Manganoxydul	1,32	5,00
Kalk	.....	0,33
	98,51	100.

No. 2 hat ein V. G. = 7,12. Er nannte die Tantalsäure tantalige Säure, die Niobsäure aber ilmenige Ilmensäure [1]).

Ich wende mich nun zur Berechnung meiner Tantalitanalysen und gebe hier die relativen Mengen der Elemente und ihr Atomverhältnifs an:

1) A. a. O. 103, 416.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ta	62,58	57,82	57,36	52,12	40,69	34,55
Nb	5,29	9,22	8,60	13,50	20,53	28,21
Sn	0,55	0,65	2,31	1,34	1,96	0,14
Fe	10,81	11,12	11,53	7,15	10,71	12,44
Mn	1,10	0,93		4,62	2,23	0,83

Atome.

Ta	34,4		31,8		31,5		28,6		22,4		19	
Nb	5,6	40,5	9,8	42,1	9,2	42,7	14,4	44,1	21,9	46	30	49,1
Sn	0,5		0,5		2		1,1		1,7		0,1	
Fe	19	21	20	21,7	...	20,6	12,8	21,2	19	23	22,2	23,7
Mn	2		1,7				8,4		4		1,5	

Das Atomverhältnifs des Eisens (und Mangans) und des Tantals (und Niobs) ist mithin im Ganzen = 1 : 2.

Dafs die älteren Analysen der Tantalite dieses Verhältnifs (oder was dasselbe ist, das Sauerstoffverhältnifs von 1 : 5) um so mehr erkennen lassen, je tantalreicher die betreffende Abänderung ist, läfst sich leicht einsehen. H. Rose's Tantalsäure bestand aus 81,14 Tantal und 18,86 Sauerstoff, das Atomgew. des Tantals würde mithin = 172 (statt 182) gewesen seyn, d. h. H. Rose's Tantalsäure bestand aus

92,86 Proc. Tantalsäure

und

7,14 » Niobsäure

(etwa $9\,Ta^2\,O^5 + Nb^2\,O^5$), und dieser Gehalt an Niobsäure mufste auf die wahre Zusammensetzung der Tantalite einen verhältnifsmäfsig geringen Einflufs ausüben. Deshalb stellte sich auch in den früheren Analysen ein Sauerstoffverhältnifs heraus, welches sich dem richtigen von 1 : 5 oft aufserordentlich näherte.

Indessen hatte sich H. Rose für die Formel $Ta\,O^2$ entschieden, und so konnte das Verhältnifs 1 : 5 für ihn nicht annehmbar seyn. Jene Formel der Tantalsäure stützte sich aber vornämlich auf das Vorkommen der Zinnsäure, eines unbezweifelten Bioxyds, im Tantalit, und es war in Folge der älteren dualistischen Anschauung nothwendig, dafs in zwei isomorphen Salzen analog zusammengesetzte Säuren enthalten seyn mufsten, im Tantalit

$$Fe\,O + 2\,Ta\,O^2 \text{ und } Fe\,O + 2\,Sn\,O^2.$$

Freilich hätte es schon damals einleuchten müssen, dafs das Auftreten der Wolframsäure, welche in keinem Fall als $W\,O^2$ betrachtet werden kann, ebenso der Formel $Ta\,O^2$ günstig gewesen wäre; allein man legte ja den Columbiten, deren Isomorphie mit dem Wolfram erwiesen war, eine andere Zusammensetzung unter als den Tantaliten, weil man von ihren Metallsäuren eine unrichtige Vorstellung hatte, und weil man auf die gleiche Krystallform von Tantalit und Columbit nicht achtete.

H. Rose selbst hatte schon die heute geltende Zusammensetzung der Tantalsäure Ta^2O^5 (auch die entsprechende der Vanadinsäure) ins Auge gefafst und hierzu hatten ihn wohl die Tantalitanalysen sowie ein Vergleich mit der Antimonsäure geführt. Auch war ihm nicht entgangen, dafs die Zusammensetzung der alkalischen Tantalate sehr für 5 At. Sauerstoff in der Säure spricht, allein er hielt diese Salze für Gemenge, und erklärte, in dem frischen und unzersetzten Tantalit sey blos tantalsaures und zinnsaures Eisen, $FeO + 2TaO^2$ und $FeO + 2SnO^2$ enthalten, ein Säureüberschufs rühre aber von einer anfangenden Zersetzung des Minerals durch kohlensaure Wasser her. Offenbar ist dies eine unrichtige Ansicht, ja, H. Rose hatte sie gleichsam selbst schon widerlegt, indem er bewies, dafs neben dem Eisenoxydul nur eine höchst geringe Menge Eisenoxyd im Tantalit vorkommt.

Auch A. Nordenskiöld [1]) sprach sich gegen die Annahme einer Verwitterung aus und machte auf die Constanz der Säuremenge in allen Tantalitanalysen aufmerksam. Er schien sich für die dem Sauerstoffverhältnifs 1 : 5 entsprechende Formel

$$2FeO + 5TaO^2$$

zu entscheiden.

Nachdem es Marignac gelungen war, in allen Columbiten Tantalsäure, in einem Tantalit Niobsäure nachzuweisen, und nachdem durch seine und Deville's Versuche die Zusammensetzung beider Säuren als

$$Ta^2O^5 \quad \text{und} \quad Nb^2O^5$$

festgestellt war, wurde auch die Zusammensetzung der Tantalite nicht länger zweifelhaft. Alle Tantalite sind isomorphe Mischungen von tantalsaurem und niobsaurem Eisenoxydul (Manganoxydul),

$$FeTa^2O^6 \quad \text{und} \quad FeNb^2O^6$$

und meine oben mitgetheilten Versuche gestatten nun das Verhältnifs beider in einigen Fällen zu erkennen. Aus der Berechnung folgt nämlich:

1) Pogg. Ann. 122, 604.

1. Härkäsaari (Tammela) $= 6FeTa^2O^6 + FeNb^2O^6$.
2. Rosendal (Kimito) } $= 3FeTa^2O^6 + FeNb^2O^6$.
3. Skogböle (Kimito) }
4. Skogböle (Kimito) (als Ixiolit bezeichnet) $= 2FeTa^2O^6 + FeNb^2O^6$.
5. Broddbo $= FeTa^2O^6 + FeNb^2O^6$.
6. Broddbo (?) $= 2FeTa^2O^6 + 3FeNb^2O^6$.

Und der von Marignac untersuchte aus Schweden $= 4FeTa^2O^6 + FeNb^2O^6$.

Ganz unzweifelhaft aber gelten diese Verhältnisse nur für das untersuchte Material, denn schon die Verschiedenheiten im Volum-Gewicht beweisen, dafs abweichende Mischungen an einem Fundort vorkommen.

Der Zinngehalt der Tantalite ist mitunter sehr beträchtlich. Weber fand in einem Kimito-T. über 9 Proc. Zinnsäure, Berzelius giebt im Broddbo-T. 8 Proc., ja in einem Finbo-T. $16\frac{3}{4}$ Proc. Zinnsäure an. Ich bin nicht so glücklich gewesen, bei meinen Untersuchungen solche zinnreiche Abänderungen zu treffen.

Die Zinnsäure ist im Tantalit nicht frei, sondern in Form von zinnsaurem Eisen (Mangan) enthalten. Denn je zinnreicher ein Tantalit, umsomehr entfernt sich das Atomverhältnifs Fe : Ta(Nb) von dem einfachen 1 : 2. Sieht man von dem wahrscheinlich geringen Niobgehalt ab, welcher in der Tantalsäure steckt, so giebt z. B. der von Weber analysirte Kimito-Tantalit:

		Atome	
Tantal	62,07	34	
Zinn	7,61	6,4	
Eisen	7,80	14	20
Mangan	3,36	6	

also

$$\ddot{R} : Ta = 1 : 1{,}7.$$

Unter den neueren Analysen ist diejenige Marignac's mit 6,1 Proc. Zinnsäure hier anzuführen. Die Atome von Fe : Ta, Nb sind = 1 : 1,57.

Es kann die Frage seyn, welcher Art das Stannat sey, welches mit dem Tantalat und Niobat isomorph ist. Die einfachste Annahme ist $FeSnO^3$, denn die gewöhnlichsten Salze der vierwerthigen Elemente Kohlenstoff und Silicium sind $\ddot{R}CO^3$ und $\ddot{R}SiO^3$. Wer nun die Ansicht theilt, dafs die Constitution aller dieser Salze durch

$$\left.\begin{matrix}\ddot{R}\\(CO)''\end{matrix}\right\}O^2, \quad \left.\begin{matrix}\ddot{R}\\(SiO)''\end{matrix}\right\}O^2, \quad \left.\begin{matrix}\ddot{R}\\(SnO)''\end{matrix}\right\}O^2$$

sich ausdrückt, wer ferner die hier in Betracht kommenden Tantalate und Niobate als

$$\left.\begin{matrix}\ddot{R}\\2(TaO^2)'\end{matrix}\right\}O^2, \quad \left.\begin{matrix}\ddot{R}\\2(NbO^2)'\end{matrix}\right\}O^2$$

auffafst, wird die Möglichkeit der Isomorphie von

$$\left.\begin{matrix}Fe\\2(TaO^2)\end{matrix}\right\}O^2 \text{ und } \left.\begin{matrix}Fe\\(SnO)''\end{matrix}\right\}O^2$$

zugeben müssen, wo 2 At. des einwerthigen Radicals TaO^2 aequivalent einem At. des zweiwerthigen SnO sind. Wenn nun die Tantalite aus den Molecülen

$$FeTa^2O^6, \; FeNb^2O^6, \; FeSnO^3$$

bestehen, so wird das Atomverhältnifs Fe(Mn) : Ta, Nb, Sn nicht genau $= 1 : 2$ seyn können, allein diefs tritt bei geringem Zinngehalt, der Unvollkommenheit der Analysen halber, schwerlich hervor. In der von Marignac publicirten, in welcher Sn : Ta, Nb $= 1 : 9$ bis 10 At., ist das Atomverhältnifs Fe : Ta, Nb, Sn $= 1 : 1{,}73$, so dafs der untersuchte Tantalit annähernd aus

$$\left\{\begin{matrix}4\,FeTa^2O^6\\FeNb^2O^6\\FeSn\;O^3\end{matrix}\right\}$$

besteht.

Vergleicht man die V. G. der untersuchten Tantalite, so sieht man, dafs sie mit dem Tantalgehalt in Beziehung stehen. Denn

			V. G.
1.	Härkäsaari	Ta^6Nb	7,384
2.	Rosendal	Ta^3Nb	7,277
3.	Skogböle	Ta^3Nb	7,272
4.	Skogböle	Ta^2Nb	7,232
5.	Broddbo	Ta Nb	6,311
6.	Broddbo (?)	Ta^2Nb^3	6,082.

Dem höheren Gehalt an der schwereren Tantalsäure entspricht auch ein höheres V. G. des Minerals. Nun steigt das letztere, den Angaben zufolge, bei einigen Abänderungen des Tantalits bis auf 8,0; es läfst sich erwarten, dafs solche schwere Abänderungen noch reicher an Tantalsäure seyn werden. Die schwerste unter den analysirten ist ein T. von Kimito, 7,854 wiegend, in welchem A. Nordenskiöld [1]) fand:

Metallsäure	84,44
Zinnsäure	1,26
Eisenoxydul	13,41
Manganoxydul	0,96
Kalk	0,15
Kupferoxyd	0,14
	100,36.

Die Metallsäure selbst hatte ein V. G. = 7,8, kann also nur wenig Niobsäure enthalten haben.

Der Ebengenannte hat zu einer Zeit, als man im T. die Gegenwart der Niobsäure noch nicht kannte, die Unterschiede im V. G., welche besonders bei dem Kimito-T. auffällig sind, von dem Zinn und Mangangehalt abgeleitet, weil er bei zinn- und manganreicheren niederes V. G. (7,0 bis 7,1) beobachtet hatte.

Von den niobreicheren Tantaliten, welche man später gewöhnlich *Columbit* genannt hat, sind durch Blomstrand und Marignac mehrere mit Rücksicht auf die Menge der beiden Metallsäuren untersucht worden. Wir wissen, dafs H. Rose die Gegenwart der letzteren entdeckte, dafs er

1) Pogg. Ann. Bd 101 S. 625.

sie anfangs ganz richtig erkannte und dann die Tantalsäure für eine besondere Säure (Pelopsäure) hielt und endlich in den Irrthum verfiel, es sey nur eine Säure, seine Unterniobsäure (d. h. die jetzige Niobsäure) darin enthalten.

Wir haben schon oben daran erinnert, dafs Hermann zuerst die Niobsäure im Tantalit erkannt habe. Wir müssen jetzt darauf aufmerksam machen, dafs demselben Chemiker das Verdienst gebührt, in dem Columbit von Bodenmais schon 1856 die Tantalsäure nachgewiesen zu haben [1]). Durch Behandlung der Säuren mit Natronlauge gab er an, sie in 31,17 Proc. Tantalsäure und 68,83 Proc. Niobsäure zerlegt zu haben. Die als Tantalsäure bezeichnete Substanz hatte ein V. G. = 7,14, gab v. d. L. ungefärbte Gläser, und ein gelbes Chlorid, welches mit Zink und Chlorwasserstoffsäure weder blau noch braun wurde. In dem C. von Middletown fand er jedoch keine Tantalsäure. Oesten hat zwar Hermann's Angaben zu widerlegen gesucht [2]), indessen trägt nur die angewandte allerdings unzuverlässige Methode die Schuld.

Wir begnügen uns, hier die ermittelten Tantalsäuremengen und die V. G. der betreffenden Columbite zusammenzustellen:

			V. G.	
A.	Bodenmais.			
	1.	35,4 Proc. Ta^2O^5	6,06	Marignac.
	2.	30,58 »	6,26	Blomstrand.
	3.	27,1 »	5,92	M.
	4.	22,8 »	5,74	B.
	5.	13,4 »	5,74	M.
B.	Haddam, Conn.			
	6.	31,5 »	6,13	M.
	7.	30,4 »	6,05	M.
	8.	28,55 »	6,15	B.
C.	Akworth, N. Hampsh.			
	9.	15,8 »	5,65	M.

1) J. f. pr. Chem. 68, 65.
2) Pogg. Ann. 99. 617.

D. Limoges (*La Vilette*).

10.	13,8	»	5,70 M.

E. Grönland.

11.	3,3	»	5,36 M.
12.	0	»	5,395 B.

Von den Abänderungen 2, 4 und 8 liegen vollständige Analysen vor.

Wie bei den Tantaliten steigt die Dichte mit dem Tantalgehalt.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dafs Columbit und Tantalit Mischungen derselben Grundverbindungen sind,

$$FeTa^2O^6 \text{ und } FeNb^2O^6.$$

Die bis jetzt untersuchten Columbite ergeben folgende Mischungsverhältnisse:

Bodenmais (1)	$TaNb^2$
Bodenm. (2) (3) / Haddam (6) (7) (8)	$TaNb^3$
Bodenm. (4)	$TaNb^4$
Akworth (9)	$TaNb^7$
Bodenm. (5) / Limoges (10)	$TaNb^8$
Grönland (11)	$TaNb^{38}$

während der von Blomstrand untersuchte grönländische C. das reine Niobat $FeNb^2O^6$ seyn soll.

Die accessorischen Mol. $RSnO^3$, $RTiO^3$, $RZrO^3$ (nach Blomstrand[1])) und RWO^4 sind immer nur sehr geringfügig.

Die jetzt so wohlerkannte Zusammensetzung der Columbite erklärt den Umstand, weshalb Rose[2]) den grönländischen seiner Annahme am besten entsprechend fand und daher für den frischesten hielt. Da das Eisentantalat = 86,0 Tantalsäure, das Niobat = 78,8 Niobsäure enthält, so liefert ein tantalarmer Columbit weniger Säure. Und

1) Nach Jenzsch und Chandler auch im Tantalit von Limoges vorkommend.

2) Pogg. Ann. 118, 339. 406.

diese hielt H. Rose für eine einzige, 19,7 Proc. Sauerstoff enthaltende, d. h. dreimal so viel als die Oxydule des Eisens und Mangans.

Will man, wie es bisher meist geschah, die Bezeichnung Tantalit für die tantalreicheren, Columbit (besser vielleicht Niobit) für die niobreicheren Mischungen bestehen lassen, so mag man zu jenem alle $Ta^n Nb$ und $TaNb$, zu diesem dagegen alle $TaNb^n$ zählen.

Es ist begreiflich, dafs das sehr verschiedene Verhältnifs des Tantalats und des Niobats in ihren isomorphen Mischungen gewisse Unterschiede auch in der Ausbildung der Krystalle erzeugt. Bekanntlich sind die niobreichsten Columbite die am besten krystallisirten, und wir kennen an ihnen, Dank den Untersuchungen von Dana, Des Cloizeaux und Schrauf eine grofse Zahl von Formen. Dem schönen zweigliedrigen System des Minerals liegt das Axenverhältnifs

$$a : b : c = 0{,}8181 : 1 : 0{,}8214$$ [1])

zum Grunde.

Unter den finländischen Tantaliten kommen selten Krystalle mit glatten und glänzenden Flächen vor, allein es geht aus den Untersuchungen von N. und A. Nordenskiöld deutlich hervor, dafs einige ihrer Formen mit denen des Columbits übereinstimmen, andere ihnen eigenthümlich sind [2]).

Tantalit und Columbit sind isomorph mit Wolfram [3]). In jenem finden sich überdiefs kleinere und gröfsere Mengen Wolframsäure, in diesem ist die Gegenwart der Tantalsäure nachgewiesen. Also ist

$$FeTa^2O^6 \quad \text{und} \quad FeNb^2O^6$$

isomorph mit $FeWO^4$.

1) Nach den Messungen Schraufs, wobei das Oktaëder O (b ½ D, C.) als Grundform beibehalten ist.

2) Vgl. Pogg. Ann. Bd. 50, S. 656, 101, 625.

3) Auch dann, wenn der W. nach Des Cloizeaux zwei- und eingliedrig ist, da $a : c = 0{,}83 : 0{,}8678$, und beide Axen nur um $0^\circ\ 38'$ schiefgeneigt sind.

Auch hier liegt eine Analogie in der Constitution der Salze vor, denn wenn das Sulfat als

$$\left.\begin{matrix}Fe\\(SO^2)''\end{matrix}\right\}O^2$$

gedacht wird, so ist das Wolframiat als

$$\left.\begin{matrix}Fe\\(WO^2)''\end{matrix}\right\}O^2$$

zu denken, welches dem Tantalat (Niobat) und Stannat (Titanat, Zirkoniat)

$$\left.\begin{matrix}Fe\\2(TaO^2)\end{matrix}\right\}O^2, \qquad \left.\begin{matrix}Fe\\(SnO)\end{matrix}\right\}O^2$$

in Folge der Aequivalenz der Säureradicale analog erscheint. Nur ist immer wieder hervorzuheben, dafs diese Analogie nicht die Ursache der Isomorphie, sondern blos eine dieselbe vielfach begleitende Erscheinung ist.

Es bleibt noch übrig, der neueren Arbeiten Hermann's[1]) über die Columbite zu gedenken, bei welchen Marignac's Erfahrungen über die Fluorverbindungen der Tantalmetalle benutzt wurden. Es hat das Kaliumnioboxyfluorid mit denselben Resultaten wie Jener analysirt, nennt aber die Säure des ersten Anschusses niobige Säure, die des letzten ilmenige Säure, und führt an, erstere gebe mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn eine blaue, letztere eine braune Flüssigkeit. Auch die Tantalsäure heifst bei ihm tantalige Säure.

Er fand im Columbit von

			V. G.
Bodenmais	28,12 Proc.	Ta^2O^5	6,29
Haddam	10,77	»	5,80
Grönland	0,56	»	5,40.

Es mufs Gegenstand einer besonderen Untersuchung seyn, den Grund jener verschiedenen Färbung auszumitteln.

Tapiolit.

A. Nordenskiöld[2]) beobachtete, dafs ein für Tantalit gehaltenes rein schwarzes, stark glänzendes Mineral aus dem

1) Journal f. pract. Chemie 103, 127 (1868).
2) Pogg. Ann. 122, 604.

Granit von Sukkula im Kirchspiel Tammela in Finland in *viergliedrigen* Formen krystallisirt, und nannte es Tapiolit.

1 ist das Mittel zweier Analysen von Arppe, 2 ist eine Analyse von A. Nordenskiöld:

	1.	2.	
Metallsäure	83,19	83,06	
Zinnsäure	0,82	1,07	(Spur W.)
Eisenoxydul	15,77	15,78	
	99,78	99,91	

V. G. = 7,35 — 7,37.

Die Säure wurde für Tantalsäure gehalten.

Einige Stücke des Minerals, frei von Beimengungen, doch ohne Krystallflächen, welche A. Nordenskiöld mir mittheilte, dienten zur Analyse. Das V. G. fand ich = 7,496 und die procentische Zusammensetzung:

		Sauerstoff	
Tantalsäure	73,91	13,23	16,77
Niobsäure	11,22	3,35	
Zinnsäure	0,48	0,10	
Eisenoxydul	14,47	3,21	3,39
Manganoxydul	0,81	0,18	
	100,89.		

Der untersuchte Tapiolit hat also die Zusammensetzung eines Tantalits

$$\left\{\begin{matrix} 4\,Fe\,Ta^2O^6 \\ Fe\,Nb^2O^6 \end{matrix}\right\}$$

Nach A. Nordenskiöld krystallisirt das Mineral in Quadratoktaëdern mit End- und Seitenkantenwinkeln von 123° 6′ und 84° 56′, welche fast genau die des Rutils sind.

Tapiolit wäre also isomorph mit Rutil, Zirkon, Zinnstein, Rutheniumbioxyd, wahrscheinlich auch mit Zirkonsäure und Thorsäure, also mit einer Reihe von Bioxyden vierwerthiger Elemente. Diefs ist gewifs eine interessante Erscheinung, denn es würde der Tapiolit zunächst die Dimorphie der Moleküle

$$Fe\,Ta^2O^6 \quad Fe\,Sn\,O^3 \quad Fe\,W\,O^4$$
$$Fe\,Nb^2O^6 \quad Fe\,Ti\,O^3$$

beweisen, sodann auch die Isomorphie dieser Salze mit einem zweiwerthigen Radikal X und der angeführten Bioxyde

$$\ddot{R}\ddot{X}O^2 \quad \text{und} \quad \overset{IV}{R}O^2,$$

also z. B.

$$Fe(SnO)O^2 \quad \text{und} \quad SnO^2.$$

Allein eine ähnliche Betrachtung läfst sich auch für jene Salze in ihrer *zweigliedrigen* (und zwei- und eingliedrigen) Form anstellen. Tantalit ist isomorph mit Tantalsäure, Wolfram mit Wolframsäure. Es ist nämlich für

	$a : b : c$
Tantalit (Columbit)	0,818 : 1 : 0,6214
Tantalsäure	0,8287 : 1 : 0,8239
Wolfram	0,830 : 1 : 0,8678 ($a : c = 89° 22'$)
Wolframsäure	0,8357 : 1 : 0,8675 [1]).

Von der Titansäure und Zinnsäure sind gleichfalls zweigliedrige Formen bekannt, und es scheint fast, als gehöre jene als Brookit hierher, dessen Axenverhältnifs

$$0{,}8418 : 1 : 0{,}9444$$

ist.

Auch andere Salze von der allgemeinen Formel $\ddot{R}\ddot{X}O^2$ mögen zu dieser isomorphen Gruppe gehören. A. Nordenskiöld machte schon auf die Schwerspathgruppe aufmerksam, in welcher der Schwerspath mit dem Verhältnifs $0{,}8146 : 1 : \frac{3}{2} \times 0{,}8751$ steht.

Ferner ist bei diesen zweigliedrigen Formen die nahe Uebereinstimmung der Axen a und c bemerkenswerth, was vielleicht auf geometrische Beziehungen zwischen ihnen und den viergliedrigen hindeutet.

(Schlufs im nächsten Heft.)

1) Wenn das Prisma von 100° 16′ als $a : b : \infty c$, das von 110° 32′ als $3a : 2c : \infty b$ angesehen wird.

IV. *Ueber die innere Beschaffenheit der Gase; von Gustav Hansemann in Eupen.*

Ein Gas, für welches das Mariotte'sche Gesetz streng gültig seyn soll, mufs in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen [1]):

»Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, mufs gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein seyn.

Die Zeit eines Stofses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder gegen eine feste Wand stöfst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stofs geschieht, mufs gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stöfsen vergeht, verschwindend klein seyn.

Der Einflufs der Molecularkräfte mufs verschwindend klein seyn«.

Wir können uns diese Bedingungen *vollkommen* erfüllt denken, wenn wir voraussetzen:

1) die Molecüle des Gases wären unendlich kleine Punkte, jeder mit der Masse m behaftet;

2) bei dem Zusammenstofsen dieser Massenpunkte mit der festen Wand, von welcher wir uns das Gas eingeschlossen denken, fände nur eine Verwandlung ihrer senkrecht zu der Fläche der Wand gerichteten Geschwindigkeitscomponenten in die gleich grofsen, aber entgegengesetzten Geschwindigkeitscomponenten statt, und diese Veränderungen erfolgten ohne Zeitaufwand;

3) die Bewegungen der Punkte gingen ganz unabhängig von einander und ohne gegenseitige Störung vor sich.

Wird ein solches ideelles Gas angenommen, so darf auf Grund der für dasselbe vorausgesetzten Molecularbeschaffenheit der Satz aufgestellt werden, *dafs die ganze in*

1) Nach Clausius, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 235.

diesem Gase enthaltene lebendige Kraft nur in lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle bestehe.

In der That würde es schwierig seyn; sich von einer anderen lebendigen Kraft als der genannten überhaupt eine Vorstellung zu machen. Eine vibrirende Bewegung der *Theile* eines Molecüles ist undenkbar, denn unter den gegebenen Voraussetzungen würde diefs eine Bewegung ohne Bewegungsraum seyn. Wohl könnte man sich denken, dafs jedes Molecül eine rotirende Bewegung mit endlicher Winkelgeschwindigkeit besäfse; da aber diese Geschwindigkeit mit einem unendlich kleinen Factor multiplicirt werden müfste, um das Maafs der lebendigen Kraft der Rotationsbewegung zu erhalten, so würde doch stets nur eine unendlich kleine und defshalb aufser Betracht fallende lebendige Kraft daraus resultiren.

Wie gesagt, ist die Masse jedes Molecüls des hier vorausgesetzten ideellen Gases gleich m. Die gesammte lebendige Kraft, welche ein Kilogramm desselben enthält, kann mithin:

$$L = \frac{n m u^2}{2}$$

gesetzt werden, wenn n die Anzahl der Molecüle eines Kilogramms des Gases, und $\frac{m u^2}{2}$ die durchschnittliche lebendige Kraft Eines Molecüles bedeutet. Der Werth L repräsentirt aber unter den gegebenen Umständen auch die ganze innere Arbeit des Gases, und es ist daher, wenn diese mit U_i bezeichnet wird:

$$\frac{n m u^2}{2} = U_i. \qquad (1)$$

Nun kann ebenfalls, der mechanischen Wärmetheorie gemäfs,

$$U_i = \frac{1}{\varkappa_i - 1} p v \qquad (2)$$

gesetzt werden, wenn v das Volumen eines Kilogramms des Gases, p den Druck, den dasselbe auf einen Quadratmeter ausübt, und $\varkappa_i$ das Verhältnifs zwischen der specifischen

Wärme bei constantem Drucke und der specifischen Wärme bei constantem Volumen bedeutet, und aus den Gleichungen (1) und (2) läfst sich alsdann der für das ideelle Gas geltende Werth $\varkappa$, theoretisch entwickeln, sobald $\frac{nmu^2}{2}$ in einer Function von v und p, unabhängig von dem Verhältnisse der specifischen Wärmen, bekannt ist. Was nun die Function anbetrifft, um welche es sich hier handelt, so ist dieselbe von Clausius und von Krönig aus den Voraussetzungen der dynamischen Theorie der Gase entwickelt worden. Beide gelangten aber zu einem sehr verschiedenen Resultate. Der Erstere hat die lebendige Kraft

$$\frac{nmu^2}{2} = \tfrac{3}{2} pv$$

gefunden, und durch den Vergleich dieser Function mit dem Werthe von

$$U = \frac{1}{\varkappa - 1} pv,$$

wie er sich mit Hülfe der durch den *Versuch* ermittelten Gröfse für $\varkappa$ ergiebt, weiter gefolgert [1]), dafs in jedem *wirklichen* Gase noch ein grofser Theil lebendiger Kraft enthalten seyn müsse, welcher nicht durch p und v angezeigt würde, und der daher anderen Bewegungen als den fortschreitenden der Molecüle zuzuschreiben wäre.

Nach Krönig soll dagegen:

$$\frac{nmu^2}{2} = 3pv$$

seyn, und *diese* Gleichung [2]) gestattet in keiner Weise die soeben erwähnten Folgerungen zu ziehen.

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, zweite Abtheilung S. 256 u. f.

2) In Krönig's »Grundzüge einer Theorie der Gase.« Pogg. Ann. Bd. 99, S. 315 heifst die Gleichung: $p = \frac{nmc^2}{6xyz}$, und hierin bedeutet xyz das Volumen des Gases und c die Geschwindigkeit seiner Molecüle. Im Uebrigen haben die Buchstaben die gleiche Bedeutung wie oben. Die Gleichung geht daher in $p = \frac{nmu^2}{6v}$ über, wenn statt c, u und statt

Ich will nun vor Allem versuchen, zu entscheiden, welche der beiden Gleichungen die richtige ist.

Krönig gelangte zu dem angeführten Resultate, indem er annahm, die Molecüle des Gases bewegten sich nur nach drei senkrecht zu einander stehenden Richtungen hin und her. Da diese Regelmäfsigkeit der Bewegungen in der Wirklichkeit nicht vorhanden seyn kann, so wäre es allerdings nothwendig gewesen, zu beweisen, dafs eine von den wirklichen Verhältnissen so sehr abweichende Voraussetzung keinen Einflufs auf das zu erzielende Resultat haben könne. Dafs dieser Beweis fehlt, ist jedenfalls eine Lücke in der Entwicklung, welche zu der Gleichung $\frac{nmu^2}{2} = 3pv$ führte.

Bei Clausius findet sich keine solche Lücke; er entwickelt die Gleichung: $\frac{nmu^2}{2} = \frac{3}{2}pv$ unmittelbar aus der Voraussetzung, die Molecüle des Gases bewegten sich nach

xyz, v gesetzt wird. Hieraus folgt $\frac{nmu^2}{2} = 3pv$. Aus der von Clausius aufgestellten Gleichung sind seit dem ersten Erscheinen der betreffenden Abhandlung in Poggendorff's Annalen, sehr weitgehende Consequenzen gezogen worden, welche aus dem von Krönig erhaltenen Resultate nicht hätten gefolgert werden dürfen. Es ist daher von nicht geringer Wichtigkeit, zu entscheiden, auf welcher Seite das Recht liegt. So viel ich weifs, ist dieſs noch nicht versucht, sondern überall die Gleichung $\frac{nmu^2}{2} = \frac{3}{2}pv$ als richtig angenommen worden. Selbst das *Bestehen* einer Verschiedenheit in den Endresultaten, zu welchen die beiden Forscher gelangten, scheint nicht allgemein bekannt zu seyn; wenigstens finde ich, während ich diese Abhandlung schreibe, in zwei soeben erschienenen Schriften: »Die Molecular-gesetze« von Dr. W. C. Wittwer, S. 83 und Ch. Briot, Lehrbuch der mechanischen Wärmetheorie« Deutsch von Dr. H. Weber, S. 175, die Bemerkung, Clausius und Krönig wären zu dem nämlichen Resultate gelangt. Maxwell zerlegt (*Phil. Mag. Vol.* 35, *p.* 195) den Druck eines Gases, wie die Bewegung einer Masse, nur nach drei rechtwinklig zu einander stehenden Richtungen und gelangt dadurch ebenfalls zu der Gleichung von Clausius. Offenbar wirkt aber der Druck in jeder der drei Richtungen nach beiden Seiten hin, also nach sechs Richtungen. Wird dieſs berücksichtigt, so verwandelt sich das Resultat von Maxwell in dasjenige, welches Krönig erhalten hat.

allen möglichen Richtungen. *Diese* Verschiedenheit in den Voraussetzungen ist aber nicht die Ursache des verschiedenen Endresultates; sie liegt vielmehr darin, dafs Clausius das Maafs des Druckes, welcher durch jeden einzelnen Stofs eines Molecüls gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gleich $2mu\cos\vartheta$ setzt, unter m die Masse und unter $u\cos\vartheta$ die senkrecht zur Wandfläche gerichtete Geschwindigkeitscomponente verstanden, während Krönig hierfür nur den halb so grofsen Werth angenommen hatte. In des Letzteren »Grundzüge einer Theorie der Gase« heifst es: »Dieser Druck« (gegen eine der angenommenen Wände) »wird hervorgebracht durch die Stöfse der Gasatome gegen die Wand. Stiefse gegen die Wand nur ein Atom, so würde der Druck gleich mca seyn, unter a die Anzahl der Stöfse während der Zeiteinheit verstanden«. Die Druckwirkung jedes einzelnen Stofses wäre also hiernach gleich mc, und c hat die gleiche Bedeutung, wie $u\cos\vartheta$ bei Clausius. Hätte Krönig an Stelle von mc, analog der Annahme von Clausius, $2mc$ gesetzt, so würde seine Entwickelung, wie bei diesem, zu der Gleichung:

$$\tfrac{2}{3}pv = \frac{nmu^2}{2}$$

geführt haben; und umgekehrt würde der letztere die Gleichung:

$$3pv = \frac{nmu^2}{2}$$

erhalten haben, wenn er an Stelle von $2mu\cos\vartheta$ nur die Hälfte dieses Werthes zu Grunde gelegt hätte. Die Entscheidung darüber, welche der beiden Gleichungen die richtige sey, hängt hiernach davon ab, wie das Maafs des Druckes, der bei jedem einzelnen Stofse eines Molecüles gegen die Wand auf diese ausgeübt wird, gemessen werden mufs. Krönig hat seine Ansicht, dafs diefs durch den Werth mc geschehen müsse, nicht näher begründet; Clausius dagegen motivirt seine Anschauung, wonach $2mu\cos\vartheta$ dafür zu setzen sey, in folgender Weise [1]): »Um die Stärke eines Stofses

1) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, II. Abth., S. 250.

zu bestimmen, mufs die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stofs nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stofses nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Gröfse nach durch $u \cos \vartheta$ dargestellt wird, wird durch den Stofs in die entgegengesetzte verwandelt. *Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, dafs sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit* $u \cos \vartheta$ *entzieht, und im andern Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder was dasselbe ist, dafs sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit* $2u \cos \vartheta$ *mittheilt. Daraus ergiebt sich als Gröfse der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit m bezeichnen:* $2mu \cos \vartheta$«.

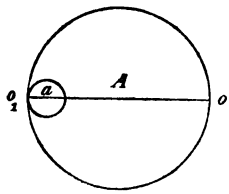
Hier tritt nun der Unterschied in der Anschauungsweise charakteristisch hervor. Nach Krönig müfste die Gröfse der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, $mu \cos \vartheta$ seyn, nach Clausius beträgt sie das Doppelte, und zwar defshalb, *weil nach seiner Ansicht der Vorgang, einem Molecüle in dem einen Sinne die Geschwindigkeit* $u \cos \vartheta$ *zu entziehen und ihm dagegen in dem anderen Sinne die gleiche Geschwindigkeit mitzutheilen, identisch ist mit dem Vorgange, einem Molecül nur die Geschwindigkeit* $2u \cos \vartheta$ *in dem letzteren Sinne mitzutheilen* [1]).

Wir wollen an einem sehr einfachen Beispiele die Stichhaltigkeit dieser allgemein herrschenden Ansicht prüfen. *A* (Figur 1) sey eine absolut elastische [2]) Hohlkugel und

1) Die obige Ansicht entspricht der allgemein herrschenden Anschauungsweise über die Wirkungen des Zusammenstofses. Dafs diese nicht in allen Punkten richtig seyn kann, habe ich in einer Schrift: »Die Atome und ihre Bewegungen« ausführlich zu beweisen gesucht und ich beschränke mich daher hier auf den speciellen Fall, welcher oben vorliegt.

2) Einfacher wäre es zu sagen »absolut starre.« Die Gründe, weshalb für absolut starre Massen die gleichen Stofsgesetze gelten müssen, wie für absolut elastische, habe ich in der oben genannten Schrift erörtert. Wenn ich trotzdem hier den letzteren Ausdruck gebrauche, so geschieht es lediglich, weil ich jede Veranlassung zu Mifsverständnissen vermeiden möchte.

Fig. 1.



ihre Masse gleich M; sodann a eine in dem Hohlraume befindliche absolut elastische Kugel mit der Masse m. Diese Kugel bewege sich mit der Geschwindigkeit C auf dem Durchmesser oo_1 hin und her, und das ganze Massensystem, also der gemeinschaftliche Schwerpunkt von $M+m$ befinde sich in Ruhe. Diese Voraussetzungen sind erfüllt, wenn angenommen wird, dafs in dem Augenblicke, wo m mit der Geschwindigkeit C gegen den Punkt o_1 der Hohlkugel stöfst, diese letztere eine diametral entgegengesetzte Geschwindigkeit, mithin, wenn C positiv angenommen wird, eine negative Geschwindigkeit c besitzt, deren Gröfse in einem solchen Verhältnisse zu C steht, dafs:

$$mC - Mc = 0$$

ist. Denn alsdann werden, dem Stofsgesetze für absolut elastische Körper zu Folge, durch den Zusammenstofs bei o_1, m die Geschwindigkeit $-C$ und M die Geschwindigkeit $+c$ erhalten; es wird mithin bei o ein Zusammenstofs erfolgen, bei welchem m wieder die Geschwindigkeit $+C$ und M die Geschwindigkeit $-c$ erhält, dadurch aufs Neue der erste, dann wieder der zweite Zusammenstofs erfolgen, u. s. f., wobei der gemeinschaftliche Schwerpunkt des ganzen Systems fortwährend in Ruhe bleibt, weil fortwährend die algebraische Summe der beiden Bewegungsgröfsen, aus welchen dasselbe besteht, gleich Null ist. *Dieser Vorgang findet dadurch statt, dafs bei jedem Zusammenstofse der Hohlkugel M mit der Kugel m, die erstere der letzteren jedesmal in dem einen Sinne die Geschwindigkeit C entzieht und in dem entgegengesetzten Sinne die Geschwindigkeit C mittheilt.* Nun müfste, nach der herrschenden Ansicht, ganz derselbe Vorgang erfolgen, wenn die Hohlkugel M der Kugel m in dem letzteren Sinne die Geschwindigkeit $2C$ mittheilte.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte den Zusammenstofs bei o_1. M besitzt *vor* diesem Zusammenstofse

die Geschwindigkeit $-c$, also die lebendige Kraft $\frac{Mc^2}{2}$, m die Geschwindigkeit $+C$, also die lebendige Kraft $\frac{mC^2}{2}$; und es ist $mC - Mc = 0$, mithin, wie vorausgesetzt, die Bewegung des Schwerpunktes von $M+m$ ebenfalls gleich Null. Damit nun in der Masse m aus der Geschwindigkeit $+C$ *durch Mittheilung der Geschwindigkeit* $-2C$ die Geschwindigkeit $-C$ entstehe, *darf m von seiner Geschwindigkeit Nichts abgeben*, denn geschähe diefs, so würde die Geschwindigkeit $+C$ nicht mehr ganz in der Masse m enthalten seyn, *und es kann doch offenbar aus der Gröfse* $+C$ *durch Hinzufügen der Gröfse* $-2C$ *nur dann die Gröfse* $-C$ *resultiren, wenn die ganze Gröfse* $+C$ *auch wirklich da vorhanden ist, wo das Hinzufügen stattfindet.* Bei dem betrachteten Zusammenstofse würde also die Kugel m der Hohlkugel M keinerlei Bewegung mittheilen, während wohl das Umgekehrte geschieht. *Diefs ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung.*

Aus dem soeben Gesagten erhellt ferner, dafs das absolute Maafs der Bewegungsgröfse mC durch den Zusammenstofs bei o_1 unverändert bleiben müfste, während die Bewegungsgröfse der Hohlkugel abnimmt, weil M Bewegung auf m überträgt, also etwas abgiebt, ohne dagegen Bewegung als Ersatz zurück zu erhalten. Mithin wäre die algebraische Summe der beiden Bewegungsgröfsen, welche *vor* dem Stofse gleich Null war, *nach* dem Stofse nicht mehr gleich Null, das Massensystem $m+M$ hätte daher durch den Zusammenstofs seiner Theile m und M seinem eigenen Schwerpunkte eine Bewegung ertheilt. *Diefs ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Erhaltung des Schwerpunktes.*

Vor dem Zusammenstofse, den wir hier betrachten, war die Summe der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen von M und m gleich $\frac{Mc^2}{2}+\frac{mC^2}{2}$. Mit Zugrundelegung der von Clausius vertretenen Ansicht würde nun,

dem Vorhergehenden gemäfs, diese Summe *nach* dem Stofse gleich $\frac{Mx^2}{2}+\frac{mC^2}{2}$ und hierin $x < c$ seyn müssen. Da aber der *innere* Zustand, mithin auch die Arbeit innerhalb jeder einzelnen der beiden Massen M und m nach dem Stofse ganz so ist, wie vorher, weil diese Massen absolut elastisch vorausgesetzt wurden, und da *aufserhalb* des Massensystems $M+m$ in *Folge des Zusammenstofses* weder eine Arbeitszunahme noch eine Arbeitsabnahme entsteht, so würde bei dem Vorgange des Zusammenstofses lebendige Kraft *ohne irgend welchen Ersatz* aus dem Weltall verschwinden. *Diefs ist ein Verstofs gegen das mechanische Princip von der Erhaltung der Kraft.*

Wir sehen somit, dafs die Ansicht, wonach es dasselbe seyn soll, ob zwischen der Wand, — welche in dem gegebenen einfachen Beispiele durch die Masse M der Hohlkugel dargestellt wird — und dem Moleküle — welches ich durch die Kugel m ersetzte — bei dem Zusammenstofse ein gegenseitiger Austausch gleich grofser, aber der Richtung nach entgegengesetzter Bewegungsgröfsen stattfinde, oder ob die Wand dem Molecüle die doppelte Bewegungsgröfse in einem seiner Bewegung vor dem Stofse entgegengesetzten Sinne mittheile — wir sehen, dafs diese Ansicht nicht richtig seyn kann, weil die letztere Art der Bewegungsänderung gegen die drei wichtigsten Principien der Mechanik verstöfst, wogegen diefs bei der Annahme des gegenseitigen Austausches der beiden gleichgrofsen Bewegungsgröfsen in keiner Weise der Fall ist.

Die Gröfse der Bewegung, welche dem Molecüle mitgetheilt wird, mufs hiernach in der Entwickelung von Clausius, derjenigen von Krönig entsprechend, gleich $mu\cos\vartheta$ gesetzt werden, und alsdann ergiebt sich, bei dem Einen wie bei dem Anderen, übereinstimmend die Gleichung:

$$\frac{nmu^2}{2}=3pv,$$

welche mithin wohl als die richtige betrachtet werden darf.

Für das hier angenommene ideelle Gas wird also zu Folge Gleichung (1):

$$U_i = 3pv \qquad (3)$$

und daher aus Gleichung (2):

$$\varkappa_i = 1{,}333 \ldots \qquad (4)$$

Vergleichen wir dieses Resultat zunächst mit den Ergebnissen, welche die Erfahrung für die sogenannten permanenten Gase gefunden hat. Für diese wird allgemein:

$$\varkappa = 1{,}41$$

angenommen, und man erhält daher durch Einsetzen *dieses* Werthes in die Gleichung (2):

$$U = 2{,}44pv. \qquad (5)$$

Nun könnte man sagen, es sey:

$$U = U_i + Jpv, \qquad (6)$$

wenn U_i, wie bei dem ideellen Gase, die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle und Jpv die übrige in demselben etwa enthaltene innere Arbeit bedeutet. Clausius, welcher

$$U_i = \tfrac{3}{4}pv$$

erhielt, konnte hieraus schliefsen, dafs aufser der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle noch eine andere Arbeit in dem Gase enthalten seyn müsse, weil mit Hülfe *dieser* Gleichung aus (5) und (6):

$$Jpv = U - U_i = 0{,}94pv \qquad (7)$$

folgt. Die Gleichung:

$$U_i = 3pv$$

gestattet aber diesen Schlufs in keiner Weise, weil damit:

$$Jpv = -0{,}56pv$$

wird, also — wenn man überhaupt *ohne Weiteres* einen Schlufs ziehen wollte — gefolgert werden müfste, dafs in dem wirklichen Gase *weniger* Arbeit enthalten sey, als die, welche durch die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen seiner Molecüle gegeben ist. Es würde diefs aber sehr voreilig gefolgert seyn, indem damit die widersinnige Behauptung aufgestellt wäre, dafs in dem Gase weniger Arbeit enthalten sey, als darin enthalten ist. Wir müssen also vorsichtig seyn, um so mehr, als sich auch *an-*

dere Folgerungen aus dem gefundenen Resultate ziehen lassen.

So könnte man z. B. schliefsen, dafs der durch die Erfahrung ermittelte Werth für $\varkappa$ nicht richtig sey; dafs also bei den Beobachtungen, aus welchen derselbe hervorging, Fehler begangen wurden oder Umstände aufser Acht geblieben sind, welche das Resultat wesentlich beeinflussen. Ein solches Mifstrauen, jenem Erfahrungswerthe gegenüber, ist indefs nicht gerechtfertigt, weil derselbe auf ganz *verschiedenartigen* Wegen übereinstimmend gefunden und durch andere Erfahrungswerthe, mit Hülfe theoretischer Betrachtungen, vollkommen bestätigt worden ist. Wird nun, wie es hiernach wohl geschehen darf, an dem aufgestellten Erfahrungswerthe von $\varkappa$ für die permanenten Gase festgehalten, so läfst sich, *mit Recht*, zunächst nur die folgende allgemeine Betrachtung auf Grund des Ergebnisses für das ideelle Gas anstellen.

Nimmt man ein permanentes Gas, wie es wirklich ist, so ergiebt sich:

$$U = \frac{1}{\varkappa - 1} pv;$$

abstrahirt man dagegen von der Wirklichkeit, indem man die Beschaffenheit des Gases genau so annimmt, wie es für das im Anfange vorausgesetzte ideelle Gas geschehen ist, so folgt:

$$U_i = 3pv.$$

Mithin bezeichnet die Differenz:

$$U - U_i = \left(\frac{1}{\varkappa - 1} - 3\right) pv \qquad (8)$$

weiter Nichts, *als den Gesammteinfluſs aller Unterschiede, welche zwischen dem wirklichen Zustande und dem ideellen bestehen,* ausgedrückt in einer Function von p und v.

Ich will nun versuchen aus dieser allgemeinen Folgerung einige weitere Schlüsse zu ziehen, welche — wie ich glaube — geeignet seyn werden, über die innere Beschaffenheit der Gase Licht zu verbreiten.

Zerlegen wir zunächst den durch $\left(\frac{1}{\varkappa - 1} - 3\right) pv$ ausge-

drückten Gesammteinfluſs in drei Theile Jpv, Dpv und Xpv, so daſs

$$J + D + X = \frac{1}{\varkappa - 1} - 3 \qquad (9)$$

ist. Jpv soll nun den Theileinfluſs bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, daſs in dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle eine rotirende Bewegung mit endlich groſser lebendiger Kraft, und innere Bewegung besitzen *können*; ich sage »können«, weil ja aus der Gleich. (8) keineswegs hervorgeht, daſs dieſs unter allen Umständen der Fall seyn *muſs*, wie Clausius aus seiner, der Gleichung (7) analogen Function geschlossen hat. Sodann soll Dpv den Theileinfluſs bedeuten, welcher dadurch ausgeübt wird, daſs die Molecüle des wirklichen Gases, im Gegensatze zu dem ideellen, eine Ausdehnung besitzen [1]). Und endlich soll Xpv den einstweilen noch unbestimmt bleibenden Theileinfluſs bezeichnen.

Zu Folge (8) und (9) ist:

$$U = U_i + Jpv + Dpv + Xpv \qquad (10)$$

und wir wollen jetzt die hierin vorkommenden Gröſsen Jpv, Dpv und Xpv im Einzelnen betrachten.

Jpv kann nur Null oder eine *positive* Gröſse seyn, weil U_i weder die rotirende Bewegung der Molecüle, noch irgend eine innerhalb derselben stattfindende Bewegung enthält, wogegen U die *gesammte* innere Arbeit, also auch diese Bewegungen umfaſst, wenn sie überhaupt vorhanden sind. Was nun den Werth von Jpv anbetrifft, so steht derselbe, wie dieſs auch Clausius nachgewiesen hat [2]),

1) Oder — was im Grunde auf dasselbe hinausläuft und nur dem menschlichen Verständnisse ungleich ferner liegt, — daſs die Molecüle aus Kräfte*punkten* bestehen, und daſs die abstoſsenden Kräfte, welche in diesen ausdehnungslosen Wohnungen hausen, nur eine Annäherung anderer Molecüle bis auf gewisse Distanz gestatten.

2) Abhandlungen. II. Abtheilung S. 232 u. f. Clausius stellt S. 258 einen bestimmten Werth für das, was oben mit Jpv bezeichnet wurde, auf und zwar übereinstimmend den gleichen Werth für alle permanenten Gase. Dieſs kann aber nicht richtig seyn; erstens wegen der der Berech-

jedenfalls, bei einem bestimmten Zustande eines Gases, in einem bestimmten Verhältnisse zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegungen der Molecüle, weil durch das Zusammenstofsen der Molecüle untereinander zwischen den Bewegungen ihrer Bestandtheile und ihren fortschreitenden Bewegungen ein bestimmter Gleichgewichtszustand hergestellt wird. Ob aber jenes Verhältnifs, wie es nach Clausius der Fall seyn soll, bei einfachen, d. h. die Zusammensetzung der Molecüle nicht betreffenden Zustandsveränderungen des Gases constant bleibt, scheint mir daraus noch nicht mit zwingender Nothwendigkeit hervorzugehen. Ich ziehe defshalb vor, einstweilen J noch als eine ganz unbestimmte Function zu betrachten, von welcher nur das Eine mit Gewifsheit gesagt werden darf, dafs sie nämlich nicht negativ seyn kann.

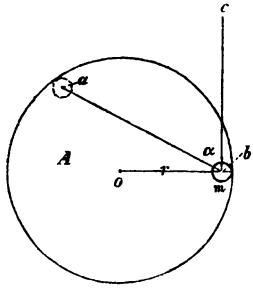
Der Werth Dpv läfst sich leicht bestimmter gestalten, wenn die Annahme zu Grunde gelegt wird, dafs die Molecüle kugelförmig seien. Ein mit Hülfe dieser Annahme erzieltes Resultat ist vielleicht nicht absolut richtig; die Abweichung wird aber keinenfalls wesentlich seyn, weil der Einflufs der Ausdehnung der Molecüle auf den Werth (10) von U in der Verkürzung der Wege, welche die Molecüle zu durchlaufen haben, seinen Grund hat, und weil die *durchschnittliche* Gröfse der Weglängen bei *Gasen* nicht von der Entfernung bestimmter Theile eines Molecüls von bestimmten Theilen eines anderen abhängt, sondern nur von dem Verhältnisse des Raumes, den die Materie des Gases ausfüllt, zu dem freien Bewegungsraume.

Mit Hülfe der erwähnten Annahme wird nun die Function $\frac{nmu^2}{2} = f(v, p)$ gefunden wie folgt.

A (Fig. 2) sey eine Hohlkugel mit dem inneren Radius r, und in dieser Hohlkugel bewege sich ein einziges

nung zu Grunde gelegten Gleichung $\frac{nmu^2}{2} = \frac{3}{4}pv$, und zweitens wegen der Nichtbeachtung aller anderen Unterschiede zwischen dem ideellen und wirklichen Zustande eines Gases.

Fig. 2.



Molecül, dessen Masse mit m, dessen Durchmesser mit D und dessen Geschwindigkeit mit u bezeichnet werden möge; dabei soll, analog der Voraussetzung, welche Clausius bei der Entwickelung der obigen Function für das ideelle Gas gemacht hat, das Molecül, bei jedem Stofse gegen die innere Wand, mit unveränderter centraler, d. h. gegen den Mittelpunkt o gerichteter Bewegungscomponente zurückgestofsen werden. Angenommen, das Molecül bewege sich jetzt, nachdem dasselbe in der Lage a gegen die Wand stiefs, nach b hin, um in dieser Lage aufs Neue dagegen zu stofsen. Die Zeit, welche zwischen den beiden Stöfsen vergeht, ist:

$$t = \frac{\overline{ab}}{u}.$$

Nun ist:

$$\overline{ab} = 2\left(r - \frac{D}{2}\right)\sin\alpha,$$

wenn α den Winkel bedeutet, welchen die Richtung des Weges $\overline{ab}$ mit der in der Ebene von $\overline{ab}$ und dem Radius r, in der Entfernung $r - \frac{D}{2}$ vom Mittelpunkte der Hohlkugel, auf r errichteten Normale bc bildet. Also folgt:

$$t = \frac{2\left(r - \frac{D}{2}\right)\sin\alpha}{u} \qquad (11).$$

Während dieser Zeit findet also der Eine Stofs bei b statt, und da die Druckwirkung dieses Stofses gleich der Bewegungsgröfse $mu\sin\alpha$ ist, so darf gesagt werden, dafs während der Zeit t gegen die ganze innere Kugelfläche F der Druck $mu\sin\alpha$ ausgeübt werde; mithin ist das Maafs des Druckes während der *Zeiteinheit* gegen die *Flächeneinheit*:

$$p = \frac{mu\sin\alpha}{t.F} \qquad (12),$$

oder, wenn hier der Werth (11) von t eingesetzt und F durch $4\pi r^2$ ausgedrückt wird,

$$p = \frac{m u^2}{8\left(r - \frac{D}{2}\right)\pi r^2} \qquad (13).$$

Nehmen wir jetzt an, 1 Kilogramm eines Gases enthalte n Molecüle m. Sein Volumen sey v und die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen der n Molecüle $\frac{n m u^2}{2}$. Alsdann brauchen wir, um die soeben gemachten Betrachtungen auf dieses Gas beziehen zu können, nur die Dichtigkeit desselben gleich der Dichtigkeit im Innern der Hohlkugel A, also:

$$\frac{nm}{v} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \qquad (14)$$

oder:

$$\frac{nm}{n(D+e)^3} = \frac{m}{\frac{4}{3}\pi r^3} \qquad (15)$$

zu setzen, wo alsdann e die mittlere Entfernung [1]) zwischen den Molecülen bedeutet. Aus (14) folgt:

$$\pi r^2 = \frac{3v}{4nr} \qquad (16)$$

und mit Hülfe dieser Gleichung geht (13) über in:

$$pv = \frac{r}{3\left(r - \frac{D}{2}\right)} \cdot \frac{n m u^2}{2}.$$

Hieraus ergiebt sich sodann, wenn anstatt r der aus (15) hervorgehende Werth:

$$r = \frac{D+e}{(\frac{4}{3}\pi)^{\frac{1}{3}}},$$

und aufserdem das Verhältnifs zwischen der mittleren Entfernung e und dem Durchmesser D, also der Quotient:

1) Obgleich das, was unter e zu verstehen ist, aus der Gleichung (15) deutlich hervorgeht, so bemerke ich doch, um jedes Mifsverständnifs zu vermeiden, ausdrücklich, dafs e nicht die Entfernung der *Mittelpunkte* zweier benachbarter Molecüle bedeutet, sondern die Entfernung, welche dem freien, nicht durch Materie ausgefüllten Zwischenraume entspricht, also die Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarter, kugelförmig vorausgesetzter Molecüle, *weniger* der Summe ihrer Radien.

$$\frac{e}{D} = \sigma, \text{ mithin } e = D\sigma$$

gesetzt wird,

$$\frac{nmu^2}{2} = 3pv\left(1 - \frac{\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}}}{1+\sigma}\right) \qquad (17).$$

Hier bedeutet $\frac{nmu^2}{2}$ die Summe von U_i und Dpv, und da $U_i = 3pv$ ist, so folgt:

$$Dpv = -\frac{3\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}}}{1+\sigma}pv = -3\frac{0{,}806}{1+\sigma}pv,$$

also:

$$D = -3\frac{0{,}806}{1+\sigma},$$

und es ist klar, dafs der Werth von σ in dieser Gleichung nur eine Function des Volumens v seyn kann, welche sich nach derselben Richtung hin ändert wie v.

Zufolge Gleichung (9) darf jetzt gesetzt werden:

$$X = 3\frac{0{,}806}{1+\sigma} - \left(3 - \frac{1}{\varkappa - 1} + J\right) \qquad (18).$$

Wird das vorhin Gesagte berücksichtigt, wonach J nicht negativ seyn kann, so lehrt diese Gleichung erstens, dafs der noch unbestimmte Einflufs Xpv in jedem Falle so lange negativ bleibt als:

$$3\frac{0{,}806}{1+\sigma} < 3 - \frac{1}{\varkappa - 1}$$

ist, und zweitens, dafs der negative Werth von X bei den permanenten Gasen, welche sich in dem Normalzustande, d. h. unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke befinden, in jedem Falle gröfser als 0,32 seyn mufs. Letzteres folgt einfach, wenn in Gleichung (18) $\varkappa = 1{,}41$ gesetzt und alsdann beachtet wird, dafs bei den permanenten Gasen im Normalzustande σ keinenfalls kleiner als 9 angenommen werden darf, weil sonst die grofsen Zusammendrückungen der Gase, welche thatsächlich vorgenommen worden sind, nicht möglich gewesen wären.

Dieses Resultat verdient gewifs in hohem Grade bei den Entwickelungen der dynamischen Theorie der Gase berücksichtigt zu werden, *denn es liefert den Beweis dafür, dafs im Innern der Gase noch Vorgänge stattfinden müssen, welche einen viel bedeutenderen Einfluſs auf ihre Druckverhältnisse ausüben, als derjenige, den man bisher auf Grund etwa noch wirksamer Molecularkräfte anzunehmen sich berechtigt glaubte.*

Was nun die Natur dieser Vorgänge anbetrifft, so giebt uns die Gleichung (12), wenn in dieselbe die Werthe von t und F eingeführt werden, einen sehr deutlichen Fingerzeig. So umgeformt, heifst dieselbe:

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{2\left(r - \frac{D}{2}\right)\sin\alpha \over u} 4\pi r^2 .$$

Hierin sind α und u Werthe, welche bei einem wirklichen Gase fortwährenden Veränderungen unterliegen. Bei der für das ideelle Gas entwickelten Gleichung wurde aber u als unveränderlich angenommen, und die Veränderungen von α hatten keinen Einfluſs auf p, weil sie Zähler und Nenner des Bruches in gleicher Weise beeinflussen. Es liegt also dem gewonnenen Resultate die Voraussetzung zu Grunde, *dafs die Geschwindigkeit, womit die Molecüle des Gases gegen die dasselbe einschliefsenden Wände stofsen, im Durchschnitte gerade so grofs sey, wie die Geschwindigkeit, welche sich aus der mittleren lebendigen Kraft aller fortschreitenden Bewegungen der Molecüle überhaupt ergiebt, und aufserdem noch die weitere Voraussetzung, dafs die Bewegung jedes Molecüles auch in der gröfsten Nähe der Wand oder eines anderen Molecüles geradlinig bleibe,* denn nur unter *dieser* Voraussetzung darf der Winkel, welcher die Stärke des centralen Stofses bestimmt, dem Winkel gleich gesetzt werden, aus dem sich die zwischen zwei Stöfsen verfliefsende Zeit ergiebt. Diefs sind aber für das *ideelle* Gas gemachte Voraussetzungen, deren Annahme bei dem *wirklichen* Gase keine Nothwendigkeit und jetzt um

so weniger zulässig ist, weil damit, abgesehen von einer möglicherweise stattfindenden Bewegung der *Theile* jedes Molecüles und von einer *Zeitdauer* jedes Zusammenstofses, der einzige noch denkbare Unterschied zwischen dem *vorausgesetzten ideellen* Zustande und dem *wirklichen* verschwinden würde. Ja, wir müssen, *weil* diefs der Fall ist, und weil thatsächlich noch der sehr wesentliche, auf eine Bewegung der Molecül*theile* und auf eine Zeitdauer [1]) der Zusammenstöfse nicht zurückführbare Unterschied besteht, dessen Einfluſs wir durch Xpv dargestellt haben, diesen Unterschied nothwendigerweise darin suchen, dafs bei dem wirklichen Gase, im Gegensatze zu dem ideellen, die Molecüle mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit gegen die Wände stofsen, welche *verschieden* von derjenigen ist, die sich aus der *mittleren* lebendigen Kraft ergiebt; wir müssen also annehmen, dafs *die Bewegungen der Molecüle noch anderen Veränderungen unterliegen, als denjenigen, welche durch ihr Zusammenstofsen untereinander und mit den das Gas einschliefsenden Wänden erfolgen.*

Ohne mich weiter in Speculationen über die *Ursache* dieser Veränderungen einzulassen [2]), will ich in dem Fol-

1) Bei Annahme einer Zeitdauer des Zusammenstofses würde Xpv noch gröfser werden.

2) Wie sich ergeben wird, müssen die Veränderungen auf einer Beschleunigung der Bewegung jedes sich der Wand nähernden Molecüles beruhen. Ich glaube nicht, dafs sich diese Beschleunigung auf die sogenannten Molecularkräfte zurückführen läfst; aufserdem wäre damit auch nicht viel gewonnen, so lange die Gesetze der Molecularkräfte so unbestimmt sind. Der aufserordentliche Nutzen, welcher aus der Einführung der Newton'schen Gravitation für die Wissenschaft entstanden ist, liegt keineswegs darin, dafs wir die Erscheinungen seitdem etwa besser begreifen, denn *dies* thun wir durchaus nicht; sondern darin, dafs wir durch die genaue Kenntnifs der Gravitationsgesetze in Stand gesetzt wurden, eine unendliche Anzahl unbegreiflicher Wirkungen auf eine einzige unbegreifliche Ursache zurück zu führen. Diesen Vortheil gewähren die Molecularkräfte noch nicht, denn fast jede besondere Erscheinung bedarf bis jetzt zu ihrer Erklärung durch solche Kräfte, noch einer ganz besonderen Molecularkraft. So viel Unbegreifliches wir daher auch zu erklären glauben, in der That setzen wir nur an Stelle der Anzahl unbegreiflicher Wirkungen eine eben so grofse

genden nur noch versuchen, die Art derselben etwas näher festzustellen und alsdann zu zeigen, in wie weit die hier gemachten theoretischen Betrachtungen mit der Erfahrung übereinstimmen.

Gemäfs Gleichung (17) ist:

$$\frac{nmu^2}{2} = 3pv\left(1 - \frac{0{,}806}{1+\sigma}\right),$$

und dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dafs die Gasmolecüle durchschnittlich mit der Geschwindigkeit u, welche also auch der mittleren lebendigen Kraft der Molecüle entspricht, gegen die das Gas einschliefsenden Wände stofsen. Nehmen wir aber jetzt statt dessen an, die Molecüle stiefsen mit der durchschnittlichen Geschwindigkeit uk gegen die Wände, so würden wir erhalten:

$$\frac{nmu^2}{2} = \frac{3pv}{k}\left(1 - \frac{0{,}806}{1+\sigma}\right) \qquad (19),$$

und da, dem Vorhergehenden gemäfs, bei den permanenten Gasen in ihrem Normalzustande:

$$\frac{3pv}{k}\left(1 - \frac{0{,}806}{1+\sigma}\right) < 3pv\left(1 - \frac{0{,}806}{1+\sigma}\right)$$

ist, so mufs:

$$k > 1$$

seyn; *die Bewegungsveränderung, welche die Gasmolecüle in der Nähe der Wand erleiden, besteht mithin in einer*

Anzahl unbegreiflicher Ursachen. Wir vermindern mithin den Umfang des Unbegreiflichen in keiner Weise.

Ohne der Annahme von Molecularkräften zu bedürfen, läfst sich die Beschleunigung der Gasmolecüle in der Nähe der Oberflächen fester oder flüssiger Körper erklären, d. h. auf die einfachen Erscheinungen des Zusammenstofses zurückführen, wenn man die dynamische Betrachtungsweise der Gase verallgemeinert, also auch auf den Aether ausdehnt. Es würde zu weit führen, wollte ich hier auf die Consequenzen einer solchen Betrachtungsweise näher eingehen. Ich habe sie in meiner Schrift »die Atome und ihre Bewegungen«, ausführlich entwickelt, und verweise, was die Beschleunigung der Gasmolecüle in der Nähe fester oder flüssiger Körper anbetrifft, speciell auf den §. 103 derselben.

Beschleunigung, wenn sie sich nach der Wand hin bewegen, also auch in einer Verzögerung bei der umgekehrten Bewegungsrichtung.

Bei Bildung der letzten Gleichung (19) sind nun verschiedene Umstände aufser Acht geblieben, welche zwar in keiner Weise den soeben aus derselben gefolgerten Schlufs alteriren, die aber wohl berücksichtigt werden müssen, wenn die Ergebnisse der Theorie mit denjenigen der Erfahrung verglichen werden sollen. Um diese Umstände kennen und beachten zu lernen, wollen wir zu der Gleichung (12) zurückgreifen, welche das Maafs des Druckes p angiebt, den ein kugelförmiges, in einer Hohlkugel sich bewegendes Molecül m in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit ausübt. Es ist also, jener Gleichung gemäfs,

$$p = \frac{m u \sin \alpha}{t F}.$$

Hierin bedeuten: $u \sin \alpha$ die centrale Geschwindigkeitscomponente, womit das Molecül gegen die Wand stöfst, F die innere Fläche der Hohlkugel und t die Zeit, welche zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stöfsen des Molecüles gegen die Wand vergeht. Diese Zeit konnte, so lange noch keine Beschleunigung der Molecülbewegungen in der Nähe der Wand vorausgesetzt wurde, gleich $\frac{2\left(r - \frac{D}{2}\right) \sin \alpha}{u}$ angenommen werden; und gerade diese Annahme war die Ursache, durch welche sich die ganze Entwickelung so einfach gestaltete. Die Beschleunigung macht aber die Verhältnisse aufserordentlich complicirt, denn sie bewirkt erstens, dafs das Molecül mit einer anderen Geschwindigkeit gegen die Wand stöfst, als diejenige, welche seiner mittleren lebendigen Kraft $\frac{m u^2}{2}$ entspricht; und zweitens, dafs die Bewegungsbahn des Molecüles in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, nicht mehr geradlinig bleibt, so dafs also t auch nicht mehr in der angeführten Function des Stofswinkels α dargestellt werden kann. Um nun die

Schwierigkeiten zu vermeiden, welche sich der Betrachtung krummliniger Bewegungsbahnen entgegenstellen, möge hier nur der Ausnahmefall vorausgesetzt werden, für welchen die Bewegungsbahn des Molecüles, trotz der Beschleunigung oder Verzögerung seiner Bewegung, eine gerade Linie bleibt. Dieser Fall tritt dann ein, wenn sich das Molecül auf einem *Durchmesser* der Hohlkugel hin und her bewegt. Sodann wollen wir annehmen, die Geschwindigkeit des Molecüles sey im Mittelpunkte der Hohlkugel stets gleich φ und bei dem Zusammenstofse mit der Wand, also an den beiden Endpunkten der mit einem der Durchmesser zusammenfallenden Bewegungsbahn, stets gleich ψ. Ferner: die Beschleunigung fände nur statt, so lange der Abstand der Molecüloberfläche von der Wand gleich oder kleiner als ε sey, und innerhalb dieses Abstandes wäre dieselbe constant gleich c. Endlich soll, wie vorhin, die *mittlere* lebendige Kraft des Molecüles gleich $\frac{mu^2}{2}$, der innere Radius der Hohlkugel gleich r und der Durchmesser des Molecüles gleich D angenommen werden.

Mit Hülfe dieser Elemente erhalten wir zunächst, anstatt der Gleichung (12), diese:

$$p = \frac{m\psi}{tF},$$

oder, weil $F = 4\pi r^2$ ist:

$$p = \frac{m\psi}{4t\pi r^2}.$$

Da nun das innere Volumen der Hohlkugel:

$$v = \frac{4\pi r^3}{3}$$

ist, so folgt:

$$pv = \frac{m\psi r}{3t} \qquad (20)$$

und hierin entspricht pv demjenigen Werthe, welcher bei gleichbleibender Temperatur eines Gases, also bei gleichbleibender mittlerer lebendiger Kraft seiner Molecüle, dem Mariotte'schen Gesetze gemäfs, constant seyn soll, in der Wirklichkeit aber von diesem Gesetze, selbst bei den

permanenten Gasen, etwas, und zwar nach entgegengesetzten Seiten hin, abweicht.

In der obigen Gleichung (20) kann nun t durch eine Function von φ, ψ, ε, r und D ersetzt werden. t bedeutet die Zeit, welche das Molecül bedarf, um den Weg von einem Punkte der Wand nach dem diametral gegenüberliegenden Punkte zu durchlaufen; also *zweimal* die Zeit, welche dasselbe bedarf, um sich von dem Mittelpunkte der Hohlkugel bis zum Zusammenstofse mit der Wand zu bewegen. Dieſs geschieht, indem das Molecül zunächst den Weg $r - \frac{D}{2} - \varepsilon$ mit der constanten Geschwindigkeit φ, und sodann noch den Weg ε unter dem Einflusse der constanten Beschleunigung c durchläuft, welche allmählig seine Geschwindigkeit φ bis zu ψ steigert. Es ist daher:

$$t = 2\left(\frac{2\varepsilon}{\varphi+\psi} + \frac{r - \frac{D}{2} - \varepsilon}{\varphi}\right),$$

und mit Hülfe dieses Werthes für t folgt aus Gleichung (20):

$$pv = \frac{m}{6}\left(\frac{\psi\varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon\frac{\psi-\varphi}{\psi+\varphi}}\right) \qquad (21).$$

ψ und φ sind Functionen von u, r, D, ε und c, welche sich leicht darstellen lassen. Was zunächst ψ anbetrifft, so ist offenbar:

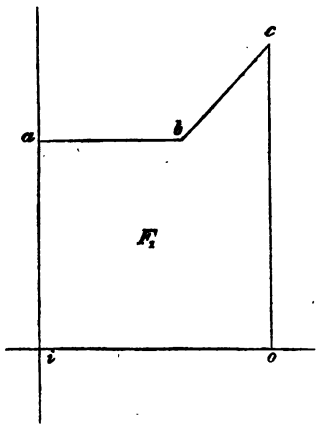
$$\psi^2 = \varphi^2 + 2c\varepsilon. \qquad (22).$$

Es handelt sich also nur darum, die Function φ zu finden und diese wird bestimmt durch die gemeinschaftliche Abhängigkeit der beiden Werthe ψ und φ von der mittleren lebendigen Kraft $\frac{mu^2}{2}$ des Molecüles.

Bevor jedoch diese Abhängigkeit ausgedrückt werden kann, ist es nothwendig festzusetzen, was unter der mittleren lebendigen Kraft des Molecüles zu verstehen ist, denn diese kann sich in dem vorliegenden Falle sowohl auf die Zeit, wie auch auf den Ort beziehen, und es ist keineswegs gleichgültig, welche von diesen beiden Beziehungen

gewählt wird. Bei einem Gase, das aus n Molecülen m besteht, deren gesammte lebendige Kraft in irgend einem gegebenen Augenblicke L ist, ergiebt sich die mittlere lebendige Kraft jedes einzelnen Molecüles sehr einfach; sie ist gleich $\frac{L}{n}$. In dem hier gewählten Beispiele ist aber $n = 1$ und L schwankt, je nach der Zeit, in welcher wir die Bewegung des Einen Molecüls betrachten, oder je nach dem Orte, an welchem sich dasselbe befindet, zwischen $\frac{m\varphi^2}{2}$ und $\frac{m\psi^2}{2}$. Nehmen wir nun an, wir kennten weder den Werth L bei dem Gase, noch die Anzahl n seiner Molecüle m; dagegen wäre die lebendige Kraft, welche jedes einzelne dieser Molecüle in einem bestimmten Momente besitzt, in einer Function des Ortes, an welchem sich dasselbe befindet, gegeben, so würden wir, indem wir das Gas als homogen und n als unendlich grofs betrachten, die *mittlere* lebendige Kraft unmittelbar aus dieser Function durch Integration ableiten. Da aber der Ausdruck »mittlere lebendige Kraft« ganz dasselbe bedeuten soll, in dem angenommenen Falle des nur aus einem einzigen Molecüle bestehenden Gases wie bei dem wirklichen, so ist es auch nothwendig bei der Darstellung der mittleren lebendigen Kraft ganz analog zu verfahren. Wir müssen daher, wenn die Linie abc (Fig. 3) das Gesetz darstellt, nach welchem sich die lebendige Kraft des Molecüles m ändert, während dasselbe den Weg $io = r - \frac{D}{2}$ durchläuft, die Fläche F_1 ermitteln, und alsdann die mittlere lebendige Kraft:

Fig. 3.



$$\frac{mu^2}{2} = \frac{F_1}{r - \frac{D}{2}} \qquad (23)$$

setzen. Nun ist bei den hier angenommenen einfachen Verhältnissen:

$$F_1 = \frac{m\varphi^2}{2}\left(r - \frac{D}{2} - \varepsilon\right) + \frac{m}{2}\left(\frac{\varphi^2 + \psi^2}{2}\right)\varepsilon,$$

woraus mit Hülfe der Gleichung (22):

$$F_1 = \frac{m}{2}\left[\left(r - \frac{D}{2}\right)\varphi^2 + c\varepsilon^2\right],$$

und sodann durch Substitution dieses Werthes in die Gleichung (23):

$$\varphi = \sqrt{u^2 - \frac{c\varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \qquad (24)$$

folgt. Durch Einsetzen dieses Werthes in die Gleichung (22) ergiebt sich sodann ebenfalls:

$$\psi = \sqrt{u^2 + 2c\varepsilon - \frac{c\varepsilon^2}{r - \frac{D}{2}}} \qquad (25).$$

Wir wollen jetzt, nachdem wir φ und ψ als bestimmte Functionen von u, c, ε, r und D kennen gelernt haben, zu der Gleichung (21), wonach:

$$pv = \frac{m}{6}\left(\frac{\psi\varphi r}{r - \frac{D}{2} - \varepsilon\frac{\psi - \varphi}{\psi + \varphi}}\right)$$

ist, zurückkehren. Angenommen in dieser Gleichung würde r, also auch v gröfser, so kann pv entweder *unverändert* bleiben, das Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecüle bestehenden Gases daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen entsprechen; oder pv kann *kleiner* werden, mithin eine Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze stattfinden, wie sie bei dem Wasserstoffgase vorkommt; oder endlich pv kann *gröfser* werden und daher diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze eintreten, welche die übrigen Gase zeigen. Welcher dieser drei möglichen Fälle nun stattfinden wird, hängt offenbar

nur davon ab, ob der Differentialquotient $\frac{d(pv)}{dr}$, bei positivem dr, Null, negativ oder positiv ist. Mit Beachtung der durch die Gleichungen (24) und (25) dargestellten Werthe von φ und ψ ergiebt sich aus der Gleichung für pv:

$$\frac{d(pv)}{dr} = \frac{m\psi r c\varepsilon^2 \left\{ 1 - \left(\frac{\varphi^2\left(r-\frac{D}{2}\right)}{r}\left(\frac{D}{2c\varepsilon^2}+\frac{2}{(\psi+\varphi)^2}\right) + \frac{c\varepsilon\left(r-\frac{D}{2}+\varepsilon\right)}{\psi^2\left(r-\frac{D}{2}\right)} \right) \right\}}{6\varphi\left(r-\frac{D}{2}-\varepsilon\frac{\psi-\varphi}{\psi+\varphi}\right)^2\left(r-\frac{D}{2}\right)} \quad (26).$$

Werden hierin, wie es bei Annahme eines ideellen Gases, welches den von Clausius aufgestellten Verhältnissen entsprechen soll, geschehen mufs, D, c und ε gleich Null angenommen, so ist auch der Differentialquotient gleich Null, und das Gas entspricht daher dem Mariotte'schen Gesetze vollkommen. Wird, aufser für u, r und m, nur noch für D ein endlicher Werth gesetzt, also wohl auf die Ausdehnung des Molecüles aber nicht auf die Beschleunigung seiner Bewegung Rücksicht genommen, so ergiebt sich aus (26):

$$\frac{d(pv)}{dr} = -\frac{mu^2 D}{12\left(r-\frac{D}{2}\right)^2}.$$

Es würde folglich nur diejenige Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze möglich seyn, welche das Wasserstoffgas zeigt. Wird dagegen die Beschleunigung mitbeachtet, werden also auch für c und ε endliche Werthe angenommen, so kann $\frac{d(pv)}{dr}$ bei positivem dr sowohl positiv wie negativ seyn, wie es der Erfahrung entspricht. Aus der Gleichung (26) ist leicht ersichtlich, dafs das letztere um so eher der Fall seyn wird, je kleiner ε und $c\varepsilon$ und je gröfser dabei φ^2, also auch je gröfser die der mittleren lebendigen Kraft entsprechende Geschwindigkeit u des Molecüles ist. Hier sehen wir, wie die Anschauungen, welche der dynamischen Theorie der Gase zu Grunde liegen, durch die Erfahrung in einer sehr beachtungswerthen Weise bestätigt werden, denn die

Erfahrung zeigt, dafs die dem negativen Werthe des Differentialquotienten entsprechende Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze gerade bei dem Wasserstoffgase vorkommt, dessen Molecüle sich jedenfalls mit einer viel gröfseren Geschwindigkeit bewegen, als diejenigen der übrigen Gase.

Eine weitere Bestätigung ergiebt sich, wenn wir zunächst voraussetzen, der Werth (26) des Differentialquotienten wäre positiv, und uns alsdann vorstellen, dafs φ und ψ in der Zunahme begriffen seyen, ein Fall, welcher der Erwärmung des Gases bei constantem Volumen entspricht. Unter diesen Umständen nähert sich der Werth des Differentialquotienten $\frac{d(pv)}{dr}$, bei bestimmten Werthen von $c\varepsilon$, ε und D, allmählich der Null und wird alsdann negativ; wir sehen mithin wie sich ein Gas, welches in der Weise der atmosphärischen Luft, des Sauerstoffs, Stickstoffs oder der Kohlensäure von dem Mariotte'schen Gesetze abweicht, durch Erwärmung dem ideellen Zustande, in welchem die Abweichung gleich Null ist, nähert, und wie dessen Verhalten alsdann, bei weiterer Temperaturerhöhung, demjenigen des Wasserstoffgases, welches die entgegengesetzte Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigt, gleich wird. Ein Vorgang, der, den Versuchen Regnault's zu Folge, der Erfahrung vollständig entspricht.

Zum Schlusse möge nun noch durch ein Zahlenbeispiel die Uebereinstimmung gezeigt werden, welche zwischen dem aus den Gleichungen (21), (24) und (25) theoretisch abgeleiteten Verhalten des hier angenommenen, nur aus Einem Molecüle bestehenden Gases und dem Verhalten der wirklichen Gase besteht. Ich wähle für m zwei Werthe und beachte bei der Wahl der übrigen Werthe, dafs die Durchmesser der Molecüle sich verhalten wie die Cubikwurzeln aus den Massen, und dafs die mittleren lebendigen Kräfte, bei Annahme gleicher Temperatur, gleich grofs seyn müssen. Es entspricht alsdann:

		m	Angenommene Werthe in Meter für u^2	$c\,\varepsilon$	D	ϵ	r.	Nach den Gleichungen (21) (24) und (25) berechnete Werthe pv
	Dem Wasserstoffgase bei der absoluten Temperatur T	1	4000000	1000000	$\frac{1}{10^{12}}$	$\frac{3}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	818714
							$\frac{30}{10^{12}}$	821288
den übrigen Gasen	bei der absoluten Temperatur T	8	500000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	812385
							$\frac{30}{10^{12}}$	809422
	bei der absoluten Temperatur $2T$	8	1000000	125000	$\frac{2}{10^{12}}$	$\frac{12}{10^{12}}$	$\frac{60}{10^{12}}$	1498880
							$\frac{30}{10^{12}}$	1507250

V. *Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von Ed. Ketteler.*

Mit gegenwärtiger Abhandlung beginne ich eine Untersuchung über den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen. Ich sehe dabei ab von den nur schwer zu constatirenden Aenderungen der Amplitüde und beschränke mich auf die Modificationen, die einerseits die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und andererseits Schwingungsdauer und Wellenlänge erfahren. Sofern nun die Vorgänge der Spiegelung und Brechung ihrem Wesen nach zu den Beugungserscheinungen gehören, diese selbst aber wieder unter den Begriff der Interferenzerscheinungen fallen, so läſst sich das zu entwickelnde Resultat in folgender Form aussprechen:

Der Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die Interferenzerscheinungen, soweit er durch Versuche constatirt ist, bewirkt höchstens eine absolute, nie aber eine relative Verschiebung der Interferenzstreifen, d. h. er vermag bei unverändert bleibender Stellung der Mittelfranse eine Veränderung der Fransenbreite zu bewirken. Die Stellung der Mittelfranse ist aber abhängig von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf dem Wege, den die Strahlen durchlaufen, und die Breite der Streifen von der Wellenlänge.

Die Bedingungsgleichungen nun für die Unveränderlichkeit der Mittelfranse verlangen eine solche Aenderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit, daſs die bewegten Mittel als einfach brechende mit extraordinärem Strahle bezeichnet werden können, deren Wellenfläche durch die Fresnel'sche Hypothese über die Entrainirung des Aethers bestimmt ist. Andererseits führt die unmittelbare und umständliche Ableitung der Breite der Interferenzstreifen zu Formeln, wie sie sich kürzer und eleganter aus einer Verallgemeinerung des Doppler'schen Princips ergeben, das sonach

nicht blos für dafs directe, sondern auch für das gespiegelte, gebrochene und gebeugte Licht als nothwendiges Erklärungsprinzip Anerkennung beansprucht.

Von hierher gehörigen Versuchen habe ich selbst mehrere angestellt, die am betreffenden Orte beschrieben und erläutert werden sollen.

Ich beginne mit dem Einflufs der Bewegung des Erschütterungsmittelpunktes auf die Wellenlänge der direct von ihm ausgehenden Strahlen, und zwar wesentlich deshalb, weil ich bei diesem Anlafs gewisse Fundamentalsätze der Wellenlehre, die anscheinend noch vielfach mifsverstanden werden, hervorkehren möchte.

Zum Doppler'schen Princip.

1. Director Klinkerfues hat wiederholt in den Astronomisch. Nachricht. und später in den drei folgenden Schriften: »Die Aberration der Fixsterne nach der Wellentheorie. Leipzig 1867«, S. 22. »C. Briot, Mathematische Theorie des Lichtes. Uebersetzt und mit einem Zusatz vermehrt. Leipzig 1867« S. 130. »M. Huggins, Spectralanalyse der Himmelskörper, Deutsch mit Zusätzen, Leipzig 1868« S. 55, das sogenannte Doppler'sche Princip, demzufolge bei Translation von Ton- oder Lichtquelle längs den in der Richtung derselben sich fortpflanzenden Strahlen Schwingungsdauer und Wellenlänge gleichzeitig und in dem gleichen Verhältnifs verkürzt werden, lebhaft angegriffen und dasselbe durch eine neue Theorie zu ersetzen gesucht.

Bekanntlich hat bei ruhendem Erschütterungscentrum die Gleichung der Welle, die einem einfachen Ton, resp. einer homogenen Farbe entspricht, die Form:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda}(vt - x + X), \qquad (1)$$

unter y die Excursion verstanden, die ein um $x - X$ vom Erschütterungsmittelpunkt abstehendes Theilchen zu Zeit t macht. a ist die Amplitude, λ die Wellenlänge und v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und λ, v und Schwingungsdauer T sind durch die Relation $\lambda = vT$ mit einander ver-

knüpft. Befand sich das Wellencentrum zur Zeit $t = 0$ im Punkte $X = 0$, und wird dasselbe mit der gleichförmigen Geschwindigkeit g in der Richtung des Strahles bewegt, so ist $X = g \,.\, t$. Diefs eingesetzt, gestaltet die Gleichung zur folgenden um:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g)\, t - x]. \qquad (1b)$$

Und das ist nach Kl. der Ausdruck für das durch die Translation geänderte Schwingungsgesetz der oscillirenden Punkte. Die Gleichung ist doppelt periodisch; die Ausschläge wiederholen sich zeitlich nach den Intervallen $T_1 = \frac{\lambda}{v+g} = \frac{v}{v+g} T$ und räumlich nach den Strecken $\lambda = vT$. Sonach wäre in Folge der Translation zwar die Schwingungsdauer geändert, aber die Wellenlänge dieselbe geblieben, und es gehörten Schwingungsdauer und Wellenlänge nicht mehr als sich gegenseitig bedingend zusammen, wie es die bisherige Wellenlehre verlangt.

2. Zur Theorie von Kl. hat bereits L. Sohncke in den Astronomischen Nachrichten (No. 1646, Mai 1867) kritische Bemerkungen gemacht. Sohncke glaubte genug gethan, Sätzen gegenüber wie folgende: »Eine Welle kann angesehen werden als hervorgegangen aus unendlich vielen Wellen von unendlich kleiner Amplitude, aber mit einer Wellenlänge, die bei allen gleich ist und auch der schliefslichen Wellenlänge gleich ist«. »Der während der Zeit dt ausgeübte Stofs prägt trotz der Kürze der Zeit der Bewegung des Aethertheilchens den Charakter der Wellenbewegung von bestimmter Wellenlänge auf« etc. an die elementaren Principien der Wellenlehre zu erinnern. Seine Bemerkungen sind nicht ganz vergebens gewesen. Da indefs der Stein des Anstofses nicht durch eine positive Entwicklung gehoben war, so hat sich Kl. zur Aufrechthaltung seiner Formel nach neuen Stützen umgesehen. Die seitdem von ihm vorgebrachte Begründung ist im Wesentlichen eine dreifache.

I) Für denjenigen Punkt des Mittels, der von der Ton-

oder Lichtquelle gerade erreicht wird, für den also $x = gt$, ist $y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} vt = a \sin 2\pi \frac{t}{T}$ = Elongation der Quelle. »Ein Unterschied in der Beziehung würde der Voraussetzung des dauernden Strahles entgegen anzeigen, dafs kein dynamisches Gleichgewicht hergestellt sey, sondern noch Discontinuitäten im Strahle Statt finden .... Die Doppler'sche Annahme genügt dieser Bedingung nicht«.

II) »Die bekannte Differentialgleichung:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = v^2 \frac{d^2y}{dx^2} \qquad (2)$$

gilt nur für den Fall der ruhenden Quelle, sie ist für den Fall der Bewegung durch die folgende:

$$\frac{d^2y}{dt^2} = (v + g) \frac{d^2y}{dx^2} \qquad (2b)$$

zu ersetzen«, eine Gleichung, welche mittelst Identificirung der Aethertheilchen mit elastischen Kugeln erhalten und direct aus den Grundsätzen der Elasticitätslehre hergeleitet seyn soll; über die erstere dieser beiden Gleichungen wird die Bemerkung gemacht, »dafs ihr sehr oft eine gröfsere Allgemeinheit zugeschrieben wird, als sie in Wirklichkeit besitzt«. Denn, heifst es weiter, »sie gilt allerdings für jeden dauernden Strahl, wie complicirt auch die fortgepflanzte Welle, oder wenn wir auf die Ursache der Welle zurückgehen wollen, das Gesetz der von der Lichtquelle ausgeübten Stöfse seyn möge, also auch für eine sehr complicirte Bewegung der Lichtquelle. Daraus darf aber durchaus nicht geschlossen werden, dafs sie für jede, also auch für eine nichtperiodische, der Zeit proportionale Bewegung der Lichtquelle ebenfalls noch gültig sey«.

III) Die für den Fall des ruhenden Erschütterungsmittelpunktes geltende Gleichung (1) läfst sich bekanntlich auf folgende Form bringen:

$$y = c \cos \frac{2\pi}{\lambda}(vt - x) + s \sin \frac{2\pi}{\lambda}(vt - x).$$

c und s, die dann natürlich von der Zeit unabhängig sind, sollen nun bei der Bewegung äufserst langsame Aenderungen

erleiden, »Aenderungen, welche wir ganz passend mit den Säkular-Aenderungen der Planeten-Bahn-Elemente bei den Störungs-Rechnungen vergleichen können .... Es braucht ja nur z. B.

$$c = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} g t, \quad s = a_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda} g t,$$

worin a_0 eine Constante vorstellt, gesetzt zu werden«, so wird:

$$y = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g) t - x].$$

Die hier nachzuweisende Periodicität wird dann sehr ungezwungen aus der Natur des Leuchtens als einer Bewegung abgeleitet. »Denn nicht nur der Ort, sondern auch die Quantität der von der Lichtquelle mitgetheilten Bewegung ändert sich, wenn die Lichtquelle .... zu einem anderen Aethertheilchen gelangt .... Auf ein Aethertheilchen, welches in dem Momente der directen Einwirkung mit der Lichtquelle die gleiche Geschwindigkeit hätte, würde die Lichtquelle gar nicht wirken«. Giebt man das freilich zu, so ist klar, dafs diese Aenderungen sich periodisch wiederholen, und dafs die Dauer der Periode durch die Gleichung $\lambda = g t$ gegeben ist.

Man sieht, dafs die Erörterungen von Sohncke Hrn. Klinkerfues veranlafst haben, seine früheren Ideen von der Erzeugung von Elementarwellen mit bestimmter Schwingungsdauer durch Elementarstöfse aufzugeben und die früheren Elementarwellen durch Wellenelemente zu ersetzen. »Die hier (unter II) gegebene Theorie«, sagt Kl. selbst, »verdient vor der früheren bei Weitem den Vorzug, weil sie nicht mehr die allgemeinen Consequenzen der Lehre von der Superposition zum Fundamente wählt, sondern statt dessen den aus den Elementen der Elasticitätslehre allgemein bekannten Satz, dafs zwei vollkommen elastische Kugeln bei der Berührung ihre Geschwindigkeit austauschen«.

Diese Gegenüberstellung enthält nun freilich eine Täuschung. Die zweite Begründung beweist vielmehr, dafs es

in Betreff des Aktes der Bewegungsübertragung, mag diese seitens einer ruhenden oder einer bewegten Lichtquelle erfolgen, an der genügenden Klarheit fehlt, und so ist in der That bei dem der Zeit nach spätesten, dritten Beweis die Interferenzidee wiederum zum Durchbruch gekommen.

3. Eine Discussion des Doppler'schen Princips mufs offenbar mit der Frage nach dem Einflufs der Bewegung auf die Schwingungen des tönenden oder leuchtenden Punktes selber beginnen. Nun ist klar, dafs z. B. eine rasch bewegte Stimmgabel in jedem Augenblick an die umgebenden Lufttheilchen nicht blofs Stöfse austheilt, die sich mit einer gewissen Geschwindigkeit fortpflanzen, sondern dafs auch zugleich in Folge der auftretenden Reibung die Amplitude und selbst das Gesetz ihrer Schwingungen modificirt werden. So lange freilich die Translationsgeschwindigkeit g als kleiner Bruchtheil der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v der Wellen vorausgesetzt wird, so lange werden die eben genannten Einwirkungen vernachlässigt werden dürfen; die inneren Elasticitätskräfte werden ein entschiedenes Uebergewicht bewahren und die spontanen Schwingungen annähernd bei Ruhe und Bewegung das gleiche Gesetz $y = f(t)$ befolgen.

Unter der nämlichen Voraussetzung darf man ferner absehen von der lokalen Dichtigkeitsänderung des Mittels in unmittelbarer Nähe der Quelle, und so geschieht denn auch die Uebertragung der unendlich vielen und unendlich kurzen Stöfse, durch deren continuirliche Succession die Wellen entstehen, an das leitende Medium in gleicher Weise, mögen sie alle von demselben oder von verschiedenen Punkten des Raumes aus erfolgen. Es darf ja stets die Ton- oder Lichtquelle als während einer unendlich kurzen Zeit ruhend gedacht werden.

4. Diefs vorausgesetzt, läfst sich die wellenförmige Bewegung in keiner anschaulicheren Weise behandeln, als wenn man mit Klinkerfues der Betrachtung eine unendlich lange Reihe sich berührender elastischer Kugeln oder besser noch die von Mach ersonnene, in Pogg. Annalen

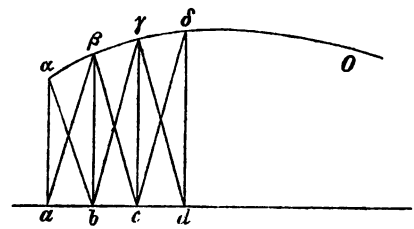
Bd. CXXXII, S. 174 beschriebene Vorrichtung zu Grunde legt. Da nämlich die Kugeln blofs durch Druck, nicht aber auch durch Zug auf einander wirken können, so ersetzt Mach dieselben durch eine Reihe schwerer Metallcylinder, deren Axen zu je zwei durch ringförmige elastische Stahlfedern verbunden sind.

Jeder von aufsen her erfolgende spontane Stofs, den man irgend einem Cylinder ertheilt, pflanzt sich successiv auf alle übrigen fort. Und zwar ist die Geschwindigkeit dieser Uebertragung nur abhängig von der Elasticität und Masse der Federn und Cylinder, dagegen unabhängig von der Stärke des Stofses. Dabei ist zu beachten, dafs zur primären Erschütterung eine gewisse mechanische Arbeit aufgewandt werden mufs; diese mechanische Arbeit wandelt sich in unserem Mechanismus in lebendige Kraft um, und diese letztere läuft mit der Erschütterung von Cylinder zu Cylinder. Jeder einzelne also überträgt dieselbe dem folgenden und tritt dann sofort wieder in den Zustand der Ruhe zurück.

Ist nun die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eines Stofses unabhängig von seiner Stärke, so ist sie auch gleich für eine fortlaufende Reihe von Stöfsen von wechselnder Stärke, mag diese in irgend einer periodischen oder unperiodischen Folge gegeben werden. Wird daher ein bestimmter Cylinder der Mach'schen Vorrichtung irgendwie stofsweise hin- und hergeführt, so wird jeder folgende Cylinder die Bewegung des ersten genau reproduciren, aber er wird sie um so später antreten, als er weiter von demselben absteht.

Es sey αO eine beliebige Curve, und ich nehme an, dafs man zur Zeit t_0 dem primären Cylinder plötzlich eine Erschütterung mit der Oscillationsgeschwindigkeit $c_0 = a\alpha$ ertheilt habe. Diese Erschütterung wird sich dem benachbarten Cylinder mittheilen, und nach einer sehr kleinen Zeit $\Delta t = ab \left(= \frac{\Delta x}{v}\right)$ wird dieser die Geschwindigkeit $a\alpha$ gewonnen, folglich die Geschwindigkeit des ersteren, ent-

sprechend etwa der geraden Linie αb, auf 0 herabgesunken seyn. In diesem Augenblick werde ihm mittelst einer zweiten Momentankraft die etwas gröfsere Geschwindigkeit $c_1 = b\beta$ ertheilt; dieselbe überträgt sich während des folgenden Momentes Δt gleichfalls auf den benachbarten u. s. f. Bei dieser Anschauung wird also der Verlauf der spontan mitgetheilten Oscillationsgeschwindigkeiten der gebrochenen Linie $\alpha b \beta c \gamma d \ldots$ entsprechen, und es wandern der Reihe nach die lebendigen Kräfte $\frac{1}{2}mc_0^2$, $\frac{1}{2}mc_1^2$, $\frac{1}{2}mc_2^2 \ldots$ mit der



nämlichen Geschwindigkeit v über die Cylinderreihe fort[1]). Die während der Zeit $n\Delta t$ aufgewandte, gesammte mechanische Arbeit, resp. die währenddefs fortgeleitete, aequivalente lebendige Kraft ist also die Summe:

$$\frac{1}{2}m \sum_{t_0}^{t_0+n\Delta t} (c_0^2 + c_1^2 + c_2^2 + \ldots .)$$

Hört die spontane Stofskraft endlich zu wirken auf, so folgt dem letzten Stofse sofortige Ruhe.

Anstatt dem primären Cylinder in Intervallen discontinuirliche Momentan-Geschwindigkeiten mitzutheilen, darf man denselben auch continuirlich nach dem Gesetze der Curve αO:

$$c = \varphi(t)$$

bewegen. Denn hat derselbe in einem bestimmten Augenblick die Geschwindigkeit $a\alpha = c_0$, und vermehrt sich letz-

1) Ich sehe davon ab, dafs jede spontane Erschütterung sich in zwei Hälften theilt, die mit den Geschwindigkeiten $\pm v$ nach entgegengesetzten Richtungen fortwandern.

tere in irgend einem Zeittheilchen Δt auf $b\beta = c_1$, so läfst sich diese Aenderung auffassen als eine Geschwindigkeitsabgabe der vollen Geschwindigkeit c_0 an die folgenden Cylinder, entsprechend der geraden Linie αb, und als gleichzeitige Geschwindigkeitsaufnahme von aufsen her um den Betrag c_1, dessen Anwachsen längs der Linie $a\beta$ erfolgt und eine ganz gleiche Zeit in Anspruch nimmt. So laufen denn in jedem Augenblick zwei Strömungen neben einander her, und der Effect ist offenbar der nämliche wie vorhin, als man die Geschwindigkeitsabgabe in endlicher, die Geschwindigkeitsaufnahme in unendlich kurzer Zeit sich bewerkstelligt dachte.

Die während einer bestimmten Zeit seitens der spontanen Erschütterungskraft aufgewandte mechanische Arbeit, resp. die aequivalente fortgeleitete lebendige Kraft ist aber nunmehr:

$$\tfrac{1}{2}m\int_{t_0}^{t_1} c^2\,dt. \qquad (3).$$

5. Da nun jeder einzelne Cylinder sich den hinter ihm liegenden gegenüber wie ein primär bewegter verhält, so läfst sich das Princip der wellenförmigen Bewegung folgendermaafsen aussprechen: Bei jeder wellenförmigen Bewegung hat jeder oscillirende Punkt in jedem Augenblick diejenige Oscillationsgeschwindigkeit, die jeder vorhergehende eine bestimmte Zeit früher, nämlich um soviel früher gehabt hat, als die einzelne Erschütterung braucht, um von jenem zu diesem zu gelangen.

Denkt man sich das elastische Mittel aus unendlich vielen und unendlich nahen Punkten gebildet, so läfst sich vorgenanntes Princip in doppelter Weise in die analytische Sprache umsetzen:

Auf unendlich kleine Entfernungen angewandt, lautet es, wenn $y = f(x, t)$, $c = \frac{\partial y}{\partial t}$ gesetzt wird:

$$\frac{\partial f(x+\Delta x,\, t+\Delta t)}{\partial t} = \frac{\partial f(x,t)}{\partial t},$$

$$\Delta x = v\,\Delta t.$$

Und diese beiden Gleichungen ziehen sich bei Benutzung des Taylor'schen Lehrsatzes in die bekannte Differentialgleichung 2:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$$

zusammen. Aus der oberen der beiden Gleichungen ersieht man übrigens, dafs man in die Formulirung des Princips der wellenförmigen Bewegung anstatt der Oscillationsgeschwindigkeit ebensowohl die Excursionen aufnehmen darf.

Dasselbe Princip, auf endliche Entfernungen angewandt, ergiebt ebenso unmittelbar:

$$\begin{aligned} c &= \varphi\left(t - \frac{x}{v}\right) \\ y &= f\left(t - \frac{x}{v}\right). \end{aligned} \qquad (4)$$

Beide Gleichungen 2 und 4 gelten ebensowohl für einen einzelnen Stofs als für eine beliebige continuirliche Bewegung, sie besagen eben nur, dafs in jedem Mittel, für welches sie gelten, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit unabhängig ist von der Art dieser Bewegung, also speciell für eine periodische Bewegung unabhängig von dem Rhythmus derselben, folglich auch von der Schwingungsdauer.

Beide Gleichungen verhalten sich zu einander wie Differential- und Integralgleichung. Da das Functionszeichen f ganz unbestimmt geblieben, so haben sie mit der anderweitig bekannten Thatsache, dafs es in der Natur pendelartig einfache Schwingungen giebt, und dafs zufällig die den Stimmgabeltönen und den homogenen Farben (im dispersionslosen Weltraum) entsprechenden Schwingungen sich durch Sinuscurven ausdrücken lassen, an sich gar nichts zu thun.

Wollte man (im Gegensatz zu y als Excursion der Theilchen des Mittels) die Excursion der Quelle mit Y bezeichnen, so folgt aus der Gleichung:

$$Y = f(t) = f\left(\frac{x}{g}\right)$$

die andere:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} = g^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}.$$

Andererseits beruht offenbar die Klinkerfues'sche Differentialgleichung (2*b*) auf einer Nichtbeachtung des Princips der Erhaltung der lebendigen Kraft; ihre Herleitung selbst bleibt unverständlich.

6. Die beiden Gleichungen:

$$y = f(t), \quad y = f\left(t - \frac{x}{v}\right)$$

gelten für je zwei beliebige Punkte, die um die feste unveränderliche Strecke x von einander abstehen. Von dem Moment an, in welchem dem ersteren irgend ein Bewegungszustand auf irgend welche Weise mitgetheilt wird, beginnt die Weiterleitung desselben und die Bildung der entsprechenden Welle. Im Moment, wo die Zuführung der Bewegung aufhört, hört ebenso plötzlich die Fortbildung der Welle auf, und pflanzt sich nun sozusagen die Ruhe von Theilchen zu Theilchen fort. Die Form des inzwischen gebildeten Wellenstückes hängt ab vom Functionszeichen f[1]).

Verweilen wir nochmals bei dem bestimmten Beispiel der unendlich langen Mach'schen Cylinderreihe. Ich nenne

1) Bringt man mittelst einer äufseren Kraft den schweren Massenpunkt eines ideellen Pendels etwa nach dem Gesetze $y = a \sin \frac{2\pi}{T} t$ auf eine gewisse Höhe, so beginnt dasselbe eine niemals aufhörende Reihe von Schwingungen. Ertheilt man dagegen einem Punkte eines idellen elastischen Mittels die nämliche Bewegung, so läuft dieselbe in der Gestalt einer Viertelwelle ununterbrochen weiter. In beiden Fällen also wird dem Princip der Erhaltung der Kraft genügt, nur ist es das eine Mal der nämliche Punkt, der eine unendliche Zeit lang schwingt, das andere Mal sind es fort und fort andere Punkte, auf die diese ewige Bewegung sich für eine endliche Zeit überträgt.

Die Punkte dieses Mittels machen aber nicht deshalb *einfache* Pendelschwingungen, weil von vornherein für jeden derselben die elastische Kraft $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = -k^2 y$ wäre, sondern weil eben eine pendelförmige Succession der Bewegungsimpulse von aufsen her gegeben ist. Man hat vielmehr allgemein: $\partial^2 t \Sigma y = -\Sigma k^2 y$.

irgend einen Cylinder den ersten und betrachte weiter die Oscillationen des p^{ten}. Macht derselbe in Folge Einwirkung einer spontanen Kraft in den auf einander folgenden Augenblicken: t, $t+\Delta t$, $t+2\Delta t$, ... die Excursionen: $f(t)$, $f(t+\Delta t)$, $f(t+2\Delta t)\ldots$, so werden dieselben successive an die Cylinder $p+1$, $p+2$, $p+3$ ... übergehen und werden sonach Theile einer Welle.

Da es nun gleichgültig ist, auf welche Weise dem Cylinder p die obige Reihenfolge von Excursionen zugeführt wird, so läfst sich z. B. auch so verfahren, dafs man dem Cylinder o mittelst spontaner Einwirkung zur Zeit

$$t-\frac{p\Delta x}{v},\quad t+\Delta t-\frac{p\Delta x}{v},\quad t+2\Delta t-\frac{p\Delta x}{v}\ldots.$$

die Excursionen:

$$f(t),\qquad f(t+\Delta t),\qquad f(t+2\Delta t)\ldots.$$

ertheilt. Sie alle treffen in richtiger Folge so beim Cylinder p ein, dafs derselbe zur Zeit t die beabsichtigten Schwingungen beginnt. Die von p gebildete Welle ist also mit der früheren identisch.

Oder auch bei Anwendung discontinuirlicher Momentanstöfse. Man giebt beliebigen Cylindern in bestimmten Augenblicken bestimmte Excursionen, so dafs sich etwa entsprechen:

No. des Cylinders	Excursion	Zeit
0	$f(t)$	$t-\frac{p\Delta x}{v}$
m_1	$f(t+\Delta t)$	$t-\frac{(p-m_1)\Delta x}{v}+\Delta t$
m_2	$f(t+2\Delta t)$	$t-\frac{(p-m_2)\Delta x}{v}+2\Delta t$
m_n	$f(t+n\Delta t)$	$t-\frac{(p-m_n)\Delta x}{v}+n\Delta t.$

Auch jetzt treffen die Excursionen in richtiger Folge bei p ein, und die von p weitergehende Welle hat wiederum dieselbe Form.

Der hier betrachtete Vorgang ist nun kein anderer als derjenige, der in continuirlicher Form in Luft oder Aether bei Bewegung von Ton- oder Lichtquelle vor sich geht.

7. Es sey $y = f(t)$ die Excursion der Quelle zur Zeit t, sey ferner $\pm g$ die Geschwindigkeit ihrer Translation und $\pm v$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einzelnen Erschütterung. Zur Zeit o mögen die Ausschläge beginnen, und es sey $y_0 = f(0)$. Ich zähle die Abscissen von demjenigen Punkte an, in dem sich die Quelle in diesem Augenblick befindet, so dafs also $x_0 = 0$.

In Folge der Spontanität ihrer Schwingungen ist die Excursion der Quelle am Ende des Zeittheilchens Δt zu $y_1 = f(\Delta t)$ geworden, und die zugehörige Abscisse sey $x_1 = gt$. Inzwischen ist die frühere Erschütterung mit der Geschwindigkeit v um $v\Delta t$ vorangeschritten, so dafs also $x_0 = v\Delta t$ geworden.

Am Ende der Zeit $2\Delta t$ hat die Quelle die Excursion $y_2 = f(2\Delta t)$, und die dieser Excursion entsprechende Abcisse ist $x_2 = 2g\Delta t$. Mittlerweile ist die Excursion y_1 mit der Geschwindigkeit v fortgewandert, so dafs $x_1 = (v+g)\Delta t$ geworden, und aus demselben Grunde befindet sich die Excursion y_0 in einem Punkte mit der Abscisse $x_0 = 2v\Delta t$.

Kurz, es entsprechen sich in den auf einander folgenden Augenblicken die nachstehenden Excursionen und Abscissen

t	$y_0 = f(0)$	$y_1 = f(\Delta t)$	$y_2 = f(2\Delta t)$	$y_3 = f(3\Delta t)$
0	$x_0 = 0$			
Δt	$= v\,\Delta t$	$x_1 = g\,\Delta t$		
$2\Delta t$	$= 2v\,\Delta t$	$= (v+g)\,\Delta t$	$x_2 = 2g\,\Delta t$	
$3\Delta t$	$= 3v\,\Delta t$	$= (2v+g)\,\Delta t$	$= (v+2g)\,\Delta t$	$x_3 = 3g\,\Delta t$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$n\Delta t$	$= nv\,\Delta t$	$= [(n-1)x+g]\,\Delta t$	$= [(n-2)v+2g]\,\Delta t$	$= [(n-3)v+3g]\,\Delta t$

Man hat daher allgemein für die Excursion y_p:

$$t = n\Delta t, \quad y_p = f(p\Delta t), \quad x_p = [(n-p)v + pg]\,\Delta t.$$

Und wenn man Δt durch $\frac{t}{n}$ ersetzt:

$$y = f\left(\frac{p}{n}t\right)$$

$$x = vt\left[1 - \frac{p}{n}\left(1 - \frac{g}{v}\right)\right]$$

Die Elimination von $\frac{p}{n}$ aus beiden Gleichungen giebt dann zwischen y und x die folgende Relation:

$$y = f\left(\frac{t - \frac{x}{v}}{1 - \frac{g}{v}}\right) = f\left(\frac{vt - x}{v - g}\right) \qquad (5)$$

als Gleichung der erzeugten Welle.

Ist insbesondere das Schwingungsgesetz der bewegten spontanen Quelle das pendelartig einfache, so dafs also für sie:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} t,$$

so erzeugt sie eine Welle von der Form:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{T} \frac{vt - x}{v - g}. \qquad (5b)$$

Setzt man zur Abkürzung:

$$\frac{v - g}{v} T = T_1, \; (v - g) T = \lambda_1, \qquad (6)$$

so schreibt sich:

$$y = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T_1} - \frac{x}{\lambda_1}\right).$$

Diese Gleichung repräsentirt eine Sinussoide mit doppelter Periodicität, es ist T_1 die Schwingungsdauer und λ_1 die Länge der gebildeten Welle. Da die Lichtquelle im Zustand der Ruhe die Wellenlänge $\lambda = vT$ erzeugt, so leitet man ab:

$$\frac{T_1}{T} = \frac{\lambda_1}{\lambda},$$

es folgt also, dafs Schwingungsdauer und Wellenlänge, ganz entsprechend dem Doppler'schen Princip, im gleichen Verhältnifs verkürzt sind.

Es genügt übrigens ein viel einfacheres Raisonnement, um zum nämlichen Ziele zu gelangen. Zunächst ist klar, dafs bei der Bildung der Welle an die Stelle von $\frac{\lambda}{2}$ eine Strecke:

$$\frac{\lambda}{2} - g\frac{T}{2} = \frac{\lambda_1}{2}$$

tritt, und dafs sonach $\lambda_1 = (v - g)\,T$. Die Form der Welle ferner bleibt vermöge der von ihr gegebenen Definition constant. Und da jedes Theilchen des Mittels während des Durchgangs einer Welle eine vollständige Oscillation macht, so ergiebt sich, wenn die Geschwindigkeit einer Erschütterung, also auch die der Welle, $= v$ ist, für die Schwingungsdauer

$$T_1 = \frac{\lambda_1}{v} = \frac{v-g}{v}\,T.$$

8. Vorstehenden Entwickelungen zufolge ist die von Klinkerfues erhaltene abweichende Gleichung (1 *b*) sammt den für sie beigebrachten Beweisen unrichtig.

Wenn insbesondere behauptet wird, dafs die Doppler'sche Annahme der Bedingung, dafs für denjenigen Punkt des Mittels, der von der Quelle gerade passirt wird, die Elongation desselben der Elongation der Quelle gleich seyn mufs, nicht entspreche, so ist das irrig. In der That geht die Gleichung der Welle:

$$y = f\left(\frac{vt - x}{v - g}\right)$$

für den Punkt $x = gt$ über in die Gleichung der Spontanschwingungen der Quelle $y = f(t)$. — Wird obiger Bruch nach Potenzen von $\frac{g}{v}$ entwickelt, so schreibt sich z. B. für pendelartige Schwingungen angenähert:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda}\left[(v+g)\left(t - \frac{x}{v}\right)\right].$$

Diese Gleichung entspricht der genannten Bedingung schon nicht mehr strenge. Verlegt man noch den Coordinatenanfangspunkt und nennt die Abscisse der Quelle zur Zeit 0 X statt 0, so tritt an die Stelle von x $x - X$; aber man darf dafür nicht schreiben:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda}\left[(v+g)\left(t - \frac{x}{v}\right) + X\right].$$

9. Unsere Entwicklungen beruhten auf der Annahme, dafs der Bruch $\frac{g}{v}$ eine sehr kleine Gröfse sey. Ist das nicht der Fall, so können, wie bereits angedeutet wurde, bei der Bewegung von Ton- und Lichtquelle Momente auftreten, die eine unmittelbare Identificirung der Erscheinung mit dem analogen Vorgange auf der Mach'schen Maschine nicht mehr gestatten. Sieht man ab von dem Einflufs der Bewegung auf die Schwingungen der Quelle selbst, so bleibt noch zu beachten, dafs die rasche Translation eine sich auf eine gewisse Entfernung hin erstreckende Dichtigkeitsänderung des Mittels hervorruft, und dafs die Schwingungen sich zunächst an diese verdichtete, resp. verdünnte Umgebung übertragen. Die Theilchen innerhalb derselben haben eine Translationsgeschwindigkeit, die alle Zwischenstufen umfafst zwischen g und 0, und ebenso liegt ihre Dichtigkeit zwischen einem gewissen Maximal-, resp. Minimalwerth und 1, so dafs die entsprechende Fortpflanzungsgeschwindigkeit von $v \pm v_1$ allmählig in v übergeht. Nun ist klar dafs unsere Betrachtungen ihre Gültigkeit behalten, wenn man sie in continuirlicher Weise auf jede unendlich dünne Schicht der genannten Umgebung überträgt. Und andererseits wird der Fehler, der durch die Vernachlässigung dieser Verhältnisse entsteht, immerhin ein geringer seyn.

10. Was nun zum Schlufs die »nicht geringe Schwierigkeit« betrifft, auf die man nach Kl. hinsichtlich der Brechung der (durch die Bewegung der Lichtquelle modificirten) Farben stofsen soll, so existirt dieselbe nur für seine Theorie.

Nach der gewöhnlichen Wellenlehre verhält sich jeder Punkt eines Strahles den folgenden gegenüber als secundärer Erschütterungsmittelpunkt. So also auch ein Punkt der Gränzfläche zweier verschieden dichter Medien. Daraus (das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer fällt mit dieser Anschauung zusammen) resultiren dann sofort die bekannten Gleichungen: $n = \frac{v}{v_1} = \frac{\lambda}{\lambda_1}$.

Kl. freilich ist consequent genug, die in Rede stehende Vorstellung, die nach seiner Theorie für die Punkte desselben Mittels unrichtig ist, auch nicht für den Vorgang der Brechung zu adoptiren.

Es hatte ihn die Form seiner Gleichung:

$$y = a \sin \frac{2\pi}{\lambda} [(v + g)\, t - x]$$

in Verbindung mit den unter (II) genannten Gründen zu der Interpretation geführt, dafs die Welle als ein gewisser »Integralwerth« mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit $v+g$ fortrücke. Dem entsprechend wird dann die Geschwindigkeit im zweiten Mittel $= v' + g$ gesetzt und nun wird man plötzlich, ohne zu erfahren, wie sich denn der Uebergang vollzieht, mit der Relation:

$$n = \frac{v+g}{v'+g}$$

überrascht.

Kl. hat die angedeutete Modification des Brechungsgesetzes später als unwahrscheinlich aufgegeben. An ihre Stelle setzte er die unter (III) mitgetheilte periodische Modification der Amplitude und vermuthet nun, dafs die Dauer dieser Periode $\left(= \frac{\lambda}{g}\right)$ für alle Medien gleich bleibt. Dem entsprechend wäre die Gleichung der Welle im zweiten Medium:

$$y = a_0 \cos \frac{2\pi g t}{\lambda} \sin \frac{2\pi}{\lambda'} (v' t - x)$$

$$+ a_0 \sin \frac{2\pi g t}{\lambda} \cos \frac{2\pi}{\lambda'} (v' t - x).$$

Wird noch die Beziehung $\frac{v}{v'} = \frac{\lambda}{\lambda'}$ berücksichtigt, so kommt:

$$y = a_0 \sin \frac{2\pi}{\lambda} \left(v' t + \frac{v'}{v} g t - x\right),$$

Daraus folgt für die Geschwindigkeit des Integralwerthes »Welle« im zweiten Medium $v' + \frac{v'}{v} g$ und entsprechend dem früheren Schlusse:

$$n = \frac{v+g}{v'+\frac{v'}{v}g} = \frac{v'}{v}.$$

Nach dieser neuesten Ansicht wird der Brechungsindex der Welle dem Brechungsindex eines Momentanstofses gleich, und so bleibt bei Translation der Lichtquelle die Brechung ungeändert. Schreibt man:

$$\frac{1}{n^2} = A + \frac{B}{\lambda'^2} + \ldots,$$

und dehnt diese Unabhängigkeit von der Bewegung auf sämmtliche Coëfficienten A, B ... aus, so wird jede Lichtart, sofern ja auch ihre Wellenlänge λ' unbeeinflufst bleiben soll, im Spectrum ihre Stelle behalten. Nun ist es die Schwingungsdauer, welche die Empfindung der Farbe bestimmt; dieselbe ändert sich von T in $\frac{v-g}{v}T$. Sonach bewirkte die Translation der Lichtquelle, dafs die Absorptionslinien ihres Spectrums sich in unveränderter Lage auf einem farbigen Hintergrunde zeigen müfsten, der gegen sie selbst verschoben wäre.

Nach der gewöhnlichen Theorie sind selbstverständlich A und B constant; die Translation der Lichtquelle bewirkt eine Aenderung von Schwingungsdauer und Wellenlänge zugleich, und so hat man im Spectrum zwar auch die Farbe geändert, aber gleichzeitig mit solcher Brechung, dafs die resultirende Farbe wieder mit ungeänderter Brechung zum Vorschein kommt; gegen diesen scheinbar unveränderten Hintergrund sind dann die Absorptionslinien verschoben.

Ob eine genaue, experimentelle Prüfung der beiderseitigen Resultate nothwendig geworden, darüber wird die Entscheidung wohl nicht schwer fallen. Eine Beleuchtung der theoretischen Ansichten schien aber wünschenswerth, da die Schlüsse von Klinkerfues schon mehrfach Anklang gefunden haben.

Bevor wir zu einer Verallgemeinerung des Doppler'schen Principes übergehen, ist zunächst eine erschöpfende Behandlung der Frage nach der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in bewegten Mitteln voranzuschicken.

VI. *Ueber anomale Dispersion; von August Kundt.*

(Dritte Mittheilung; die beiden ersten: Ann. Bd. 142 S. 163 u. Bd. 143 S. 259.)

In der zweiten Mittheilung über anomale Dispersion bin ich durch meine Versuche zu dem Schlufs gekommen, dafs aufser der früher vermutheten Beziehung zwischen Dispersion und Oberflächenfarbe ein sehr enger Zusammenhang zwischen Dispersion und Absorption vorhanden ist.

Meine Versuche bewiesen:

1) *Bei einer Reihe von Körpern, die die mittleren Strahlen des Spectrums stark reflectiren und gleichzeitig für diese Strahlen ein starkes Absorptionsvermögen haben, nimmt die Brechung, wenn man sich von Seite der gröfseren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen nähert, aufserordentlich schnell zu; nähert man sich von Seite der kürzeren Wellenlängen (in Luft) dem Absorptionsstreifen, so nimmt die Brechung aufserordentlich schnell ab, und zwar so, dafs Strahlen von gröfserer Wellenlänge (in Luft) stärker abgelenkt sind, als Strahlen kleinerer.*

2) *Bei denjenigen Medien, die mehrere scharfe und starke Absorptionsbanden zeigen, findet an den Gränzen jedes Absorptionsstreifens eine Brechungsanomalie statt, und zwar die eben erläuterte, d. h. geht man vom rothen Ende des Spectrums aus, so nimmt der Brechungsexponent mit Annäherung an einen Absorptionsstreifen stark zu und ist hinter demselben merklich kleiner.*

3) *Eine Anzahl von Körpern, die das Spectrum vom blauen Ende her absorbiren, zeigen eine ganz auffällige Zunahme des Brechungsexponenten vom Roth zum Gelb.*

Bei der Fortsetzung meiner Versuche ist es mir gelungen, einige weitere Thatsachen festzustellen, die für die anomale Dispersion von Wichtigkeit sind. Diese dritte Mittheilung enthält einen kurzen Bericht über dieselben

nebst einigen weiteren Bemerkungen über die Beobachtungsmethode.

Mein Hauptaugenmerk war darauf gerichtet einen *festen* Körper zu finden, der möglichst energische Absorptionsbanden zeigt, ohne doch eine merkliche Oberflächenfarbe zu verrathen, und an ihm die Dispersion zu untersuchen.

Die Krystalle von schwefelsaurem Didym, die ich mir verschaffen konnte, bei denen vielleicht zuerst ein Resultat zu erwarten gewesen wäre, waren für genaue Beobachtung zu unklar; Didymglas, welches ich von Hrn. Merz aus München erhielt, absorbirte zu wenig. Ich versuchte in Folge dessen blaues Kobaltglas, welches bekanntlich energische Absorptionsstreifen zeigt. Einige Prismen, die ich aus gewöhnlichem Kobaltglas schliff, verriethen wohl in der Nähe der Absorptionsbanden Andeutungen von Dispersionsanomalien; letztere schienen mir indessen nicht hinreichend stark und beweisend. Verschiedene Stückchen Smalte, die ich erhalten konnte und untersuchte, erwiesen sich nach dem Schleifen als zu blasig und schlierig. Ich versuchte daher ein durch Cobalt sehr intensiv blau gefärbtes Boraxglas möglichst schlierenfrei herzustellen. Nach verschiedenen Versuchen gelang es durch anhaltendes Schmelzen im Kohlenfeuer in hessischen Tiegeln und öfteres Umschmelzen blaues Boraxglas zu erhalten, das nach dem Schleifen in kleinen Stückchen keine störenden Blasen und Schlieren zeigte. Die Prismen, die aus demselben geschliffen wurden, mufsten, da ich nicht im Stande war sie hinreichend zu poliren und überdiefs das Boraxglas nach kurzer Zeit an der Oberfläche matt wird, zwischen ebene Glasplatten mit Canadabalsam gekittet werden.

Sie waren sehr viel intensiver blau gefärbt als das dunkelste im Handel vorkommende Kobaltglas, und zeigten, wenn das Licht nahe der Schneide des Prismas durch dasselbe hindurchging, einen ganz schwarzen Absorptionsstreif vom Roth bis ans Grün heran, und einen schwächeren, etwa zwischen Grün und Blau.

An diesen Prismen wurde nun ganz deutlich und evident anomale Dispersion wahrgenommen und zwar genau die oben unter 2 angegebene.

Wir haben also in dem intensiv gefärbten Kobaltglas einen festen Körper ohne Doppelbrechung, ohne Dichroismus, und ohne merkliche Oberflächenfarbe, der anomale Dispersion zeigt, und zwar eine solche die in der unter 2 erläuterten Weise in innigster Beziehung zu den Absorptionserscheinungen des Körpers steht.

Bei näherer Untersuchung, die auszuführen mir bisher die Zeit mangelte, dürfte sich allerdings wohl ergeben, dafs das Kobaltglas (und ebenso alle anderen energisch absorbirenden Medien) eine Oberflächenfarbe hat, indem die Strahlen die sehr stark absorbirt, auch gut reflectirt werden.

Didymoxyd in hinreichender Menge mit Borax zusammen zu schmelzen gelang mir bisher nicht; ich zweifle aber durchaus nicht, dafs Didymglas, geeignet dargestellt, auch anomale Dispersion zeigen wird.

Sodann habe ich mehrfach die Lösungen von Chromalaun, salpetersaurem Cobaltoxyd, oxalsaurem Cobaltoxyd-Ammoniak und oxalsaurem Cobaltoxyd-Kali untersucht.

Dieselben wurden nach der in meiner zweiten Mittheilung erläuterten Methode der gekreuzten Prismen untersucht; ich konnte indessen nur bei den beiden letzten Medien mit Deutlichkeit Knickungen im Spectrum erkennen. Indessen ist auch die Absorptionsenergie der genannten Körper selbst in concentrirten Lösungen aufserordentlich viel geringer als diejenige der Körper mit anomaler Dispersion.

Ferner habe ich mit einem neuen von Hrn. Steinheil in München erhaltenen Hohlprisma die Dispersion des übermangansauren Kalis wiederholt untersucht. Ich habe in meiner zweiten Mittheilung angegeben, dafs ich bei den einzelnen durch die fünf Absorptionsstreifen im Grün getrennten hellen Parthien Nichts deutlich, bezüglich der anomalen Dispersion, erkennen konnte, und nur eine treppenförmige verwischte Knickung des Spectrums sah. Die Untersuchung mit dem neuen vollkommeneren Hohlprisma hat ergeben, dafs

wirklich an den Gränzen eines *jeden* der dunklen Absorptionsbänder die betreffende Dispersionsanomalie vorhanden ist.

Endlich bedarf noch ein Körper der Erwähnung, den ich bereits gleich Anfangs untersucht hatte, nämlich das Berlinerblau in Oxalsäure gelöst gab mir bei den ersten Versuchen, die nur eine völlige Umkehr des Spectrums erkennen liefsen, durchaus keine anomale Dispersion, obgleich die Oberflächenfarbe desselben dem Ansehen nach nicht sehr von der des Indigcarmin verschieden ist. Nimmt man aber Rücksicht auf die Absorption des Lichtes in einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure, so ist sofort ersichtlich, weshalb bei demselben selbst in gröfster Concentration keine Umkehr des Spectrums eintreten kann. Die Lösung absorbirt nämlich die beiden Enden des Spectrums, das rothe und violette. Man hat also (cf. oben 2 und 3) für die äufsersten durchgehenden grünen Strahlen einen sehr kleinen Brechungsexponenten, der sehr schnell zunimmt, dann eine Zeitlang langsam wächst, um gegen das Violett hin schnell anzusteigen. Die Untersuchung mit gekreuzten Prismen bestätigte diefs vollkommen.

Durch die Gesammtheit meiner Versuche scheint mir also, nachdem auch beim Kobaltglas anomale Dispersion aufgefunden ist, der folgende Satz in den ich die Resultate meiner zweiten Mittheilung am kürzesten zusammenfassen zu können glaube: bewiesen:

Nimmt bei einem festen oder flüssigen Medium für eine Strahlenparthie der Absorptionscoëfficient mit zunehmender Schwingungszahl stark zu, so wächst mit zunehmender Schwingungszahl auch der Brechungsexponent sehr stark; für eine Strahlenparthie für die mit abnehmender Schwingungszahl der Absorptionscoëfficient stark zunimmt, nimmt mit abnehmender Schwingungszahl der Brechungsexponent stark ab, und zwar bei starker Absorption so, dafs ein Theil der ersteren Strahlenparthie (von kleinerer Schwingungszahl) stets stärker abgelenkt ist als ein Theil der

Strahlen der zweiten Parthie (von gröfserer Schwingungszahl). Diese Anomalie kann so weit gehen, dafs von zwei sichtbaren Strahlenparthien die durch sehr stark absorbirte Strahlen von einander getrennt sind, diejenige von gröfserer Schwingungszahl überhaupt weniger gebrochen wird, als die ganze Parthie kleinerer Schwingungszahl.

Die Versuche erstrecken sich nur auf leuchtende Strahlen, es ist aber gar kein Grund zu der Annahme vorhanden, dafs der obige Satz sich nicht auch auf die ultrarothen und ultravioletten Strahlen erstrecken sollte. Dafs dasselbe Gesetz nicht blofs für feste Körper und Flüssigkeiten, sondern auch für Gase gilt, scheint nach der Beobachtung von Le Roux, der zuerst 1862 beim Joddampf anomale Dispersion auffand, wahrscheinlich. Ob es aber jemals gelingen wird, die Brechungsanomalie an jedem der einzelnen Absorptionsstreifen der Gase und glühenden Dämpfe, von denen einzelne eine so grofse Anzahl von sehr schmalen Absorptionsstreifen zeigen, nachzuweisen, mufs dahingestellt bleiben.

Wenngleich ich meine Untersuchungsmethode der anomalen Dispersion bereits in der zweiten Mittheilung beschrieben habe, füge ich hier einige durch Figuren erläuterte Bemerkungen über dieselbe hinzu. Vielleicht wird dadurch die Wiederholung dem einen oder anderen Experimentator erleichtert.

Man denke sich den Spalt eines Spectralapparates auf einen Punkt reducirt, so dafs aus dem Objectiv des Spaltrohres ein dünnes Bündel Sonnenstrahlen austritt; es gehe dasselbe durch ein Beugungsgitter und das Beobachtungsfernrohr sey auf das eine erste Beugungsspectrum eingestellt, so dafs man also im Fernrohr ein lineares Spectrum sieht. Diese farbige Linie stellt gewissermafsen eine Abscissenaxe dar, auf der die Farben in einem bestimmten Maafsstabe bezüglich ihrer Wellenlängen oder ihrer reciproken Schwingungszahlen als Abscissen aufgetragen sind. In jedem Punkt hat man einen Strahl von bestimmter Schwin-

gungszahl und es giebt ein Fortschreiten um gleiche Stücke auf der Abscissenaxe ein gleiches Fortschreiten bezüglich der Schwingungszahlen an.

Will man nun einen Ueberblick über das Dispersionsvermögen einer Substanz haben, so braucht man nur über jedem Punkt der Abscissenaxe als Ordinate die Ablenkung aufgetragen zu denken, die der betreffende Strahl durch ein Prisma von bestimmtem Winkel aus der Substanz erleidet. Wir würden dann bei den gewöhnlichen durchsichtigen Körpern eine vom Violett zum Roth in irgend einer Weise continuirlich abfallende Curve erhalten.

Experimentell wird man dieſs am einfachsten so verwirklichen, daſs man in den Gang der durch das Beugungsgitter und Fernrohr gehenden Lichtstrahlen irgend wo ein Prisma der betreffenden Substanz so einschaltet, daſs die Kante des Prismas senkrecht zu den Ritzen des Beugungsgitters steht. Sei z. B. (Fig. 1 Taf. III) der durch das beobachtende Fernrohr ohne Beugungsgitter gesehene Punkt *O*; *BH* das erste Beugungsspectrum auf der einen Seite, welches man durch ein Gitter mit horizontalen Spalten sieht, so erblickt man nach Einschaltung eines Glasprismas mit vertikaler brechender Kante ein lineares schräges Spectrum, welches entweder die Form *bh* in Fig. 1 oder *b'h'* in Fig. 2 Taf. III haben kann, oder auch eine gerade Linie oder eine Curve, die in der Mitte einen Wendepunkt hat, seyn könnte. Man wird aus dem Anblick der Curve sofort eine Anschauung davon bekommen, wie mit den Schwingungszahlen die Ablenkungen und damit die Brechungsexponenten zunehmen. Bei allen durchsichtigen Medien wird man stets finden, daſs die Curve, welche das Spectrum bildet, derartig ist, daſs mit zunehmenden Abscissen die Ordinaten abnehmen, d. h. also mit abnehmender Schwingungszahl auch der Brechungsexponent abnimmt

Anders gestaltet sich die Sache bei den anomal dispergirenden Substanzen. Die »*Ablenkungs-*« oder »*Dispersionscurve*« hat bei einer stark concentrirten Lösung von Cyanin, welches in ein Hohlprisma gefüllt ist, die Form

die in Fig. 3 Taf. II gezeichnet ist. Die Curve besteht aus zwei getrennten Aesten *ab* und *cd*; der mittlere Theil der Strahlen ist absorbirt, und man sieht nun aus der Curve sofort, dafs der Theil *ab*, der Strahlen gröfserer Schwingungsdauer zugehört, stärker abgelenkt ist als der blau und violette Theil *cd*. Aufserdem erkennt man sofort, dafs die Dispersionscurve dem oben S. 128 ausgesprochenen Gesetz entspricht.

Statt eines Beugungsgitters kann man nun auch ein normal dispergirendes Prisma anwenden, was für Vorversuche nützlich ist, da man gröfsere Helligkeit hat; man mufs dann nur immer im Auge behalten, dafs auf der Abscissenaxe, in der die Farben durch das normal dispergirende Prisma angeordnet sind, gleichen Stücken nicht gleiche Differenzen in den Schwingungszahlen entsprechen.

Für die Beobachtungen selbst ist es indessen nicht vortheilhaft eine punktförmige Lichtquelle anzuwenden, sondern einen kurzen Spalt, da die Fraunhofer'schen Linien alsdann im Spectrum deutlicher gesehen werden. Der Spalt kann entweder parallel zu den Ritzen des Beugungsgitters oder senkrecht zu denselben stehen. Im ersten Fall würde man statt der Dispersionscurve in Fig. 1, die Fig. 4 haben; im zweiten Fall Fig. 5, wo die Fraunhofer'schen Linien durch Buchstaben angedeutet sind. Beim Cyanin erhält man im ersten Fall eine Erscheinung wie Fig. 6, im zweiten wie Fig. 7. Ich habe bei meinen Versuchen den Spalt gewöhnlich, wie ich es in meiner zweiten Mittheiluug angab, parallel zu den Beugungsspalten, und also senkrecht zur Kante des anomalen Prismas gestellt. Ein wesentlicher Unterschied ist zwischen beiden Beobachtungsmethoden nicht; zuweilen ist es aber vortheilhaft, besonders wenn es sich um geringe Spuren anomaler Dispersion handelt, den Spalt in beide Lagen zu bringen. Ist der Spalt parallel der Kante des anomalen Prismas, so sieht man, wenn man vertikal herunter geht, gleich welche Farben über einander fallen, wenn man einzig und allein das anomale Prisma benutzt.

In den Fig. 8 und 9 Taf. III habe ich noch die Spectren einer ziemlich concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali gezeichnet, und in Fig. 10 das Spectrum einer schwachen Lösung desselben Körpers, bei der man die Erscheinung sieht, wenn mehrere Absorptionsstreifen vorhanden sind. Fig. 11 und Fig. 12 zeigen endlich die Ablenkungscurven des mit Cobalt gefärbten Boraxglases.

Die Zeichnungen sind nach dem bloſsen Anblick, ohne Messungen gemacht, und zwar Fig. 6, 7, 11 und 12, indem statt des Beugungsgitters ein Crownglasprisma von etwa 20° brechendem Winkel benutzt wurde.

Die beschriebene Methode eignet sich nicht bloſs zur Untersuchung der anomalen Dispersion, sondern wird auch mit Erfolg für die ganz durchsichtigen Körper anzuwenden seyn, um festzustellen, ob auch ein Zusammenhang zwischen Brechung und Absorption der ultrarothen und ultravioletten Strahlen erkenntlich ist.

Bemerken will ich noch, daſs die Hohlprismen, die ich anwendete, zwei Prismen waren von 25° brechendem Winkel aus geschliffenen Glasplatten zusammengekittet von Hrn. Steeg in Homburg; und ein sehr vorzügliches Hohlprisma von Hrn. Steinheil in München angefertigt, dessen Construction ich später beschreiben werde.

Ich glaube die Versuche jetzt so weit gefördert, und die Erscheinungen um die es sich handelt, so weit klar gelegt zu haben, daſs es zunächst Aufgabe des Experimentes seyn wird, mit der oben angegebenen Methode die »Ablenkungs-« oder »Dispersionscurven« für eine Reihe von Medien durch Messung scharf zu bestimmen. Nach Beendigung einiger Aenderungen, die dazu an meinem Goniometer vorzunehmen sind, werde ich diese Untersuchung beginnen.

Würzburg, den 4. August 1871.

Nachschrift.

Als das Obenstehende bereits für den Druck geschrieben war, erhielt ich das 6. Heft von Pogg. Ann. 1871,

welches aufser einem Abdruck meiner zweiten Mittheilung aus den *Verhandlungen der Würzburger physikalisch-medicinischen Gesellschaft* noch mehrere Abhandlungen über anomale Dispersion enthält, die mich veranlassen, dem Obigen einige Worte nachzutragen.

In jenem Heft der Annalen ist noch einmal die Notiz des Hrn. v. Lang über anomale Dispersion spitzer Prismen aus den Berichten der Wiener Akademie abgedruckt. Der Einwand den Hr. v. Lang meinen Beobachtungen, wenigstens der Interpretation derselben macht, ist bereits im Anfang meiner zweiten Mittheilung erwähnt und kurz widerlegt. Ich glaube, der ganze Inhalt meiner zweiten Mittheilung liefert einen so vollständigen Beweis, dafs es, auch wenn die Chromasie des Auges oder des Beobachtungsfernrohrs völlig aufser Spiel fällt, anomale Dispersion giebt, dafs es einer weiteren Widerlegung nicht bedarf. Hr. v. Lang wird sich bei ferneren Versuchen bald von der Richtigkeit meiner Angaben überzeugen.

Die Beobachtungsmethode des Hrn. Soret habe ich später im Verlauf der Versuche mehrfach angewandt, und gleiche Resultate wie Hr. Soret erhalten.

Die in der Nachschrift zu der Abhandlung des Hrn. Christiansen aufgeworfene Frage, ob man es bei den von mir in meiner ersten Mittheilung genannten Körpern, die nach meinen Beobachtungen anomale Dispersion haben, lediglich mit einer Umkehr des Spectrums zu thun habe, oder mit Ausbreitung und Verschiebung einzelner Theile desselben, wie sie beim Fuchsin nach Hrn. Christiansen's Beobachtungen stattfinden, ist ebenfalls durch die in meiner zweiten Mittheilung angegebenen Methode der gekreuzten Prismen vollständig erledigt.

Aufs Höchste interessirte mich, wie begreiflich, die Abhandlung des Hrn. Sellmeier. Die theoretischen Ansichten des Hrn. Sellmeier sind in so vollständiger Uebereinstimmung mit meinen Versuchen, dafs es mir höchst wünschenswerth erscheint, eine baldige Entwickelung und einen Beweis dieser Anschauungen zu erhalten. Auch ich habe

mir gewisse Vorstellungen über die Ursache des Zusammenhanges zwischen Dispersion und Absorption gemacht, und wie Hr. Sellmeier diesen Zusammenhang bei den durchsichtigen Körpern für die ultrarothen und ultravioletten Strahlen nachzuweisen gesucht. Ich liefs indefs, nachdem meine zweite Mittheilung bereits Anfangs Juni d. J. in den Verhandlungen der medicinisch-physikalischen Gesellschaft zu Würzburg gedruckt war, diese Untersuchungen fallen, um zunächst das Vorhandenseyn der anomalen Dispersion auch in einem festen Körper nachzuweisen.

Brückenau, den 29. August 1871.

VII. *Methode zur Füllung von Barometerröhren ohne Auskochen und ohne Gefahr des Zerspringens; von H. Wild.*

(Aus den Abhandl. d. Petersburger Akad. vom Hrn. Verfasser mitgetheilt.)

Im Jahre 1857 hat Taupenot[1]) eine neue Methode zur leichtern Füllung von Barometerröhren angegeben. Durch Herstellung nämlich eines Vacuums über dem Quecksilber in der Barometerröhre erleichterte er das Sieden desselben beim Auskochen des Rohres der Art, dafs die ganze Röhre bis zu ihrem oberen Ende ausgekocht werden konnte und die Gefahr des Springens des Rohres bedeutend vermindert wurde. Es ist mir nicht bekannt, inwiefern diese Methode in der Praxis Eingang gefunden und ob sie sich da-

1) *Note sur la construction du baromètre et l'ébullition du mercure dans le vide par M. Taupenot. Ann. de Chimie et de Physique*, 3. *sér. t.* 49, *p.* 91. — [Schon vor ihm hat Welsh bei Construction des grofsen, 1,1 Zoll engl. im Durchmesser haltenden Barometers des Observatoriums zu Kew in sofern ein analoges Verfahren angewandt, als er die Röhre vor dem Einfüllen des Quecksilbers durch Auspumpen und Erhitzen möglichst von Luft befreit. Siehe *Philosoph Transact. f.* 1856, *p.* 507. (*P.*)].

bei bewährt hat; ich glaube aber, dafs die nachfolgende auf dasselbe Princip sich stützende Methode sich hiezu besser eignen dürfte. Seit 10 Jahren nämlich habe ich mich derselben zur Füllung einer grofsen Zahl von Barometerröhren der verschiedensten Gestalt und Dimensionen bedient, ohne dafs mir dabei auch nur *ein* Mal eine Röhre gesprungen oder überhaupt die ganze Operation mifsglückt wäre. Da die Barometerröhre überdiefs für diese Art der Füllung nicht besonderer Ansätze etc. bedarf, sondern unmittelbar in der Gestalt verwendet werden kann, in welcher sie schliefslich verbleiben soll, endlich diese Methode ihrer Sicherheit und Einfachheit halber auch leicht auf Reisen practicirt werden kann, so hielt ich es für nützlich, dieselbe hier gerade mit Bezug auf unsere (russische) Landesverhältnisse zu veröffentlichen.

Eine kugelförmige doppelt tubulirte Vorlage wird einerseits durch ein kurzes Stück ungeschwefelten Kautschukrohres mit der zu füllenden Barometerröhre, andererseits durch Kautschukröhren mit einer Trockenröhre und weiterhin mit einer Luftpumpe verbunden. Die letztern Kautschukröhren sind durch eingelegte Drahtspiralen gegen das Zusammendrücken durch den äufsern Luftdruck zu schützen. Darauf wird der ganze Apparat: Trockenröhre, Vorlage und Barometerrohr evacuirt. Läfst man hierauf von der Luftpumpe her wieder Luft einströmen, so mufs diese dabei die Trockenröhre passiren, so dafs zur Vorlage und zum Barometerrohr nur trockene Luft gelangt. Wiederholt man dies einige Male, so werden die letzten Spuren von Feuchtigkeit entfernt. In die so getrocknete Vorlage bringt man die nöthige Menge chemisch reinen Quecksilbers zur Füllung der Barometerröhre, verschliefst wieder und evacuirt mehrmals nach einander, um die dabei allenfalls mit eingedrungene Feuchtigkeit wieder zu entfernen. Die Vorlage wird darauf auf einem Dreifufs mit Drahtnetz erwärmt, bis das Quecksilber eben ins Kochen geräth, was im leeren Raum, wie schon Taupenot gezeigt hat, schon bei ungefähr 300° C. und ohne Stofsen erfolgt. Nachdem

man hierauf mit derselben oder einer zweiten Lampe die Barometerröhre noch etwas erwärmt hat, wird das heifse Quecksilber durch Neigen der Vorlage in die letztere gegossen. Damit sich hiebei nicht Blasen verdünnter Luft an den Wänden der Röhre fangen, ist es gut, das Quecksilber langsam und bei schwacher Neigung der Barometerröhre einlaufen zu lassen. Sollte das erstere trotz dessen geschehen, so kann die Blase leicht dadurch entfernt werden, dafs man das Quecksilber bis zur betreffenden Stelle gegen die Vorlage zurücklaufen läfst und dann die Röhre wieder langsam aufrichtet. In dieser Weise wird die Barometerröhre bis über ihr Ende hinaus mit Quecksilber gefüllt und darauf mit der Kautschukröhre von der Verbindungsröhre mit der Vorlage abgezogen. Man läfst in der Kautschukröhre Quecksilber, damit beim Erkalten die Barometerröhre gefüllt bleibe und entfernt die erstere mit dem überflüssigen Quecksilber erst, wenn man die Röhre in ihr Gefäfs einsetzen will oder bei Heberbarometern die Röhre bereits aufgerichtet hat.

Die Figur 1 Taf. II stellt den bezüglichen Apparat dar, wie ich ihn für die Anwendung auf Reisen aufgestellt habe. *A* repräsentirt eine auf dem Tisch festzuschraubende Handluftpumpe, *B* die mit Chlorcalcium gefüllte Trockenröhre, *C* den Quecksilberbehälter, der auf dem Dreifufse *D* vermittelst der Spirituslampe *E* erhitzt wird und durch die Kautschukröhre *H* mit dem zu füllenden Barometerrohr *K* verbunden ist.

In Betreff der einzelnen Theile ist noch Folgendes zu bemerken. Die *Trockenröhre* habe ich stets mit etwa haselnufsgrofsen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums angefüllt, was bei langsamem Hindurchströmen der Luft zur Austrocknung desselben genügend erschien. Baumwollenbäusche zu Anfang und zu Ende des Rohres verhindern das Mitreifsen von Staub beim Durchströmen der Luft. Um ebenso eine Verunreinigung des Quecksilbers in der Vorlage und weiterhin in der Röhre durch Schwefelstaub zu verhindern, ist es räthlich, wenigstens zwischen Trocken-

röhre und Vorlage unvulkanisirte Kautschukröhren zu verwenden; auf alle Fälle aber darf das Stück *H* nur aus solchen bestehen.

Die *Reinigung der Vorlage und der Barometerröhre* geschieht am besten in folgender Weise. Man gieſst in das eine dieser Gefäſse einige Kubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure, läſst dieselben unter schwachem Erwärmen über einer Gas- oder Spirituslampe alle Wandtheile berühren und spült sodann mit destillirtem Wasser (oder filtrirtem Regenwasser) gut aus, worauf man den Rest des Wassers durch eine kleine Menge eingebrachten Alkohols aufnehmen läſst. Die letzten Spuren des letzteren nach erfolgtem Ausgieſsen werden erst nach der Zusammensetzung des Apparates beim Austrocknen der Vorlage und Barometerröhre vermittelst der Luftpumpe entfernt.

Der in der Zeichnung dargestellte Reiseapparat ist zur Füllung der Barometer unserer meteorologischen Stationen an Ort und Stelle bestimmt. Ein entsprechender Apparat ist Hrn. Carl v. Struve schon im Jahre 1869 für die Einrichtung meteorologischer Stationen in Turkestan mitgegeben worden; einen dritten habe ich Hrn. Dr. Fritsche, Director des meteorol.-magnetischen Observatoriums in Peking, geschickt.

Reinigung des Quecksilbers.

Mehrfach um Mittheilung des im Observatorium befolgten Verfahrens der Quecksilberreinigung angegangen, halte ich es für das Zweckmäſsigste, dies an dieser Stelle im Anschluſs an das obige zu thun. Unsere Methode ist im Wesentlichen die von Ulex angegebene, die wir unter allen als die schnellste und sicherste erkannt haben.

Man nehme etwa 1000 Gramm des zu reinigenden Quecksilbers und gieſse es in eine etwa 2000 Gramm Wasser fassende Flasche; dann wäge man 30 Gramm Eisenchloridlösung, aus 1 Theil trockenen Eisenchlorids und 3 Theilen destillirten Wassers bestehend, ab, gieſse selbige zum Quecksilber hinzu und schüttle die mit einem Korken verschlos-

sene Flasche kräftig, bis das Quecksilber so fein zertheilt erscheint, dafs man mit blofsem Auge keine Kügelchen mehr erkennen kann. Nun wasche man die im Wasser löslichen Unreinigkeiten und die überschüssige Chloridlösung durch Schütteln mit gewöhnlichem Wasser in derselben Flasche aus, lasse abstehen, gieſse die abgestandene Flüssigkeit vorsichtig ab, wiederhole diese Manipulation noch zweimal und schütte dann, nachdem das abgestandene Wasser wieder fortgegossen, den dünnen grauen Brei in eine Porcellanschale. Durch vorsichtiges Erwärmen der Porcellanschale auf einem Wasserbade wird die Quecksilbermasse allmählig trocken, worauf man aus derselben durch Zerreiben in einem Porcellanmörser den gröfsten Theil des Quecksilbers in seinem gewöhnlichen Aggregatzustand wieder erhält. Dieses so erhaltene reine Quecksilber wird auf ein mit einer Nadel durchstochenes Schreibpapierfilter gebracht und so von den ihm anhängenden Pulvertheilen getrennt, dann in einer reinen geräumigen Flasche mit seinem doppelten Volumen destillirten Wassers geschüttelt, und nach Entfernung des Wassers, durch vorsichtiges Abgiefsen, dieselbe Manipulation noch zweimal oder so lange wiederholt, bis das Wasser ganz klar und rein bleibt. Sodann entfernt man die noch dem Quecksilber anhängenden Wassertheilchen durch Abtrocknen mit nicht faserndem Fliefspapier und durch nochmaliges Filtriren durch durchstochenes Schreibpapier. Behufs vollständigen Austrocknens bringt man das Quecksilber noch über concentrirte Schwefelsäure oder frisch geglühtes Chlorcalcium unter die Glocke einer Luftpumpe, wo es nach dem Evacuiren nach Verlauf einiger Stunden vollständig trocken wird, wenn die Quecksilberschicht in dem Glasgefäfse über der Schwefelsäure höchstens 1 Centimeter dick ist. Schliefslich wird das Quecksilber, wenn nöthig, noch einmal durch glattes durchstochenes Schreibpapier unter einer Glasglocke über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure und zwar gleich in das zur Aufbewahrung bestimmte, gut gereinigte und getrocknete Gefäfs filtrirt.

VIII. *Beiträge zur Mikromineralogie; von Dr. A. v. Lasaulx.*

Zur Kenntnifs der petrographischen Constitution der Gesteine hat sich die Untersuchung von Dünnschliffen immer mehr als ein nützliches und nothwendiges Hülfsmittel herausgestellt. Bei der Untersuchung der vulkanischen Gesteine von Centralfrankreich, die ich seit meinem Aufenthalte daselbst im Jahre 1867 unternommen habe (s. Leonhard. Jahrb. 1869, 70, 71), war daher die Darstellung von Dünnschliffen aller untersuchten Gesteine eine wesentliche Arbeit. So bin ich denn in den Besitz einer gröfseren Zahl von Präparaten von Laven, Basalten, Trachyten, Phonoliten u. a. Gesteinen jenes Gebietes gekommen. Wenn im Allgemeinen dieselben bis jetzt nur in der Weise Verwendung gefunden haben, dafs sie im Verein mit chemischer Analyse die gröfstentheils nur ungenau bekannten und bestimmten reichen Varietäten dieser Gesteinsklassen der Auvergne präcisiren sollten, so wurden dabei doch selbstverständlich eine Reihe von Beobachtungen verschiedener Art gemacht, die wenn sie auch nicht alle den Anspruch der Neuheit machen können, doch der Mittheilung defshalb werth erscheinen, als gerade auf dem Gebiete der Mikromineralogie die Detailbeobachtungen kaum reichlich genug werden können. Möge daher im Nachstehenden eine auf diese Beobachtungen gegründete Betrachtung Stelle finden.

Durch die Arbeiten Vogelsang's[2]) wurde neuerdings das Interesse auf eine Seite der mikroskopischen Beobach-

1) In der letzten Zeit habe ich Gesteinspräparate durch Voigt und Hochgesang in Göttingen anfertigen lassen und kann die sorgfältige und geschickte Ausführung nur sehr empfehlen.

2) Vogelsang: *Sur les cristallites*; *Archive néerlandaise T. V*, 1870. Der zweite Theil dieser Arbeit ist mir noch nicht bekannt geworden. Vgl. Vogelsang über die mikroskop. Structur der Schlacken. Pogg. Ann. Bd. CXXI, S. 101.

tung gelenkt, die, wenn auch nicht zuerst von ihm angewendet, so doch in seinen neuesten Studien über Krystalliten neue und wesentlichere Resultate verspricht, als frühere Arbeiten ähnlicher Art. Schon seit langem hatten verschiedene Forscher es versucht, die Krystallbildung in ihren ersten Anfängen durch mikroskopische Hülfe zu belauschen und dabei verschiedene Wege eingeschlagen. Schon Ehrenberg [1]) hatte am Kochsalz den Beginn der Krystallisation, die dort mit sechsseitigen Tafeln, der Form des Kochsalzes mit Krystallwasser, anfängt und dann in Würfelform übergeht beobachtet.

Bald nachher hat Frankenheim [2]) seine lange fortgesetzten Studien über Krystallogenesis begonnen, wobei er zuerst die Krystallisation im Werden an einem Tropfen einer Salzlösung, die er auf den Objectträger des Mikroskopes brachte, zu erkennen suchte. In einer späteren Arbeit suchte er noch nachzuweisen, dafs wo überhaupt eine Form zu erkennen sey, sich auch schon krystalline Structur zeige. Kugel-Cylinder- und Blasenform finde sich an den kleinsten Theilchen amorpher Körper niemals. Jedoch bieten seine Untersuchungen über Amorphismus und Krystallisation uns für die eigene Betrachtung nichts wesentliches. Hieran schlossen sich die Versuche Link's [3]), die zunächst auf der auch schon von Ehrenberg gemachten Erfahrung basirten, der das Aussehen mehrerer Niederschläge unter dem Mikroskope beschrieben und gezeigt hatte, dafs sie in einem Zustande unbestimmter Gestalt sich abscheiden, als in Kugeln, Ringen, Stäben usw. Link dehnte nun seine Untersuchungen weiter aus und beobachtete an Niederschlägen von kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Bleioxyd, Chlorblei usw. die aus einem solchen kein Zeichen krystalliner Textur zeigenden, formlosen Niederschlag nachher sich entwickelnden, immer vollkommener werdender krystalliner Bildungen. Die Schlüsse, die Link aus seinen Versuchen

1) Pogg. Ann. Bd. XXXVI, S. 240.
2) Pogg. Ann. Bd. XXXVII, S. 516.
3) Pogg. Ann. Bd. XLVI, S. 258.

gezogen hat, sollten im Wesentlichen Haüy's Ansicht, dafs die Krystalle Gebilde aus ursprünglich gebildeten kleinen Krystallen seyen, widerlegen, was jedoch nicht ganz zutreffend erscheint, da Haüy Zustände, die der Annahme von Krystallform vorangehen können, nicht im Auge hatte. Link's Ansicht, dafs die Festigkeit der Materie erst mit der Krystallisation entstehe, ist durchaus falsch. Mit der Frage über den Zustand, in dem unkrystalline Niederschläge sich bilden, hat Mitscherlich [1]) sich befafst. Harting [2]) hat eine ausgedehnte mikroskopische Untersuchung über die verschiedene Form der Niederschläge angestellt und dabei unter anderen die folgenden Sätze aufgestellt: »Die Krystallisation eines Niederschlages ist immer ein primitiver Act. Aus einem langsam entstehenden Niederschlag bilden sich gröfsere Krystalle, aber diese bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallin ist«. Gegen diese Sätze wandten sich vorzugsweise die Untersuchungen von Marchand [3]). Er machte darauf aufmerksam, dafs sich die kleinen Kugeln solcher Niederschläge oft perlschnurartig aneinanderreihen und fand, dafs das chlorisatinsaure Bleioxyd in Gestalt von gelben Kugeln fällt, die sich in kurzer Zeit in hochrothe mikroskopische Krystalle verwandeln. Während der Bildung derselben sieht man keine Art von Bewegung an den Kugeln, aber zwischen jeder angefangenen Gruppe von feinen Krystallen und dem noch unkrystallisirten Theil einen kleinen Abstand, in welchem die Flüssigkeit frei von Kugeln oder Krystallen ist. Marchand hat aufserdem, und dieſs sei hier beiläufig bemerkt, die Bildung der Krystalle von saurem chromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Mikroskope beobachtet und gefunden, dafs sich bei einem hinzugekommenen, schon vollkommenen, kleinen Krystall keine Abstumpfungsflächen allmählig bilden, sondern dafs umgekehrt viele und im Verhältnifs zum Volum des Krystalls

1) Pogg. Ann. Bd. XXXXIX, S. 405.
2) *Bullet. de Sc. phys. en Néerlande* 1840, *p.* 287.
3) Journ. f. prak. Chemie, Bd. XXIII, S. 460.

grofse Abstumpfungsflächen an denjenigen Krystallembryonen getroffen werden, von denen er es für wahrscheinlich hält, dafs sie von der Zusammenlegung mehrerer Embryonen von ungleicher Ausbildung herrühren. Während der Krystall dann auswächst, verkleinern sich die Abstumpfungsflächen und verschwinden zuletzt gänzlich.

Kuhlmann [1]), der ebenfalls verschiedene Untersuchungen über Krystallogenesis anstellte, leitet die Verwandlung kleinerer oder mikroskopischer Krystalle in gröfsere von der Anziehung gleichartiger Molecüle ab, welche besonders dann wirksam wird, wenn die kleinsten Theilchen der krystallisirten Substanz durch Schmelzung oder Befeuchtung einen gewissen Grad von Beweglichkeit erhalten. Dieses Krystallisationsbestreben ist für ihn die *force crystallogénique*. Bei späteren Versuchen gelang es ihm, aus wohlkrystallisirbaren Substanzen z. B. schwefelsaurem Zinkoxyd: Magnesia, wenn die verdünnten Lösungen durch Stoffe, welche die Krystallisation mechanisch hemmen: Metalloxydhydrate, Gummi, Gelatine verdickt und auf polirte Flächen aufgetragen wurden, strahlige, dendritische Krystallisationen zu erhalten. Wenn die Krystallbildung schnell erfolgt, was von der Natur des Salzes, der Concentration der Lösung und der Natur und Menge der beigemengten hemmenden Substanz abhängt, so bilden sich sogleich einzelne Krystallgruppen. Hier finden wir den ersten Versuch, die Uebergangsstadien im Krystallisationsprocefs dadurch sichtbar zu machen, dafs die Schnelligkeit, mit der sonst die Krystallisation erfolgt, die alle Wahrnehmungen ausschliefst, künstlich gehemmt wird. Fernere Mittheilungen über angestellte mikroskopische Beobachtungen über Krystallbildung haben wir noch von Tellkampf [2]). Auch er wendet Tropfen gesättigter Lösungen an, die er auf einer Glasplatte unter dem Mikroskope beobachtet. Aus den allgemeinen Erfahrungen, die er gewann, mag hier nur hervorgehoben werden, dafs er es schwierig

1) *Compt rend. LVII*, 1036.

2) A. Tellkampf, physic. Studien, Hann. Rümpeler 1854.

fand, den eigentlichen Anfang einer Entstehung wahrzunehmen, da man meist die Krystalle erst bemerkt, wenn sie schon bestimmt ausgeprägte Formen zeigen. Betrachtet man aber völlig durchsichtige Stellen der Flüssigkeit bei scharfer Vergröfserung sehr aufmerksam, so nimmt man zuerst kleine, gestaltlose, graue Punkte wahr, die sich erweitern, durchsichtig werden und nun bald zu der scharf begränzten Figur des Krystalles sich umwandeln (die inneren Bewegungen in der Flüssigkeit scheinen ihm vorherrschend mechanischer Natur zu seyn und seyen wohl der Adhäsion zuzuschreiben). Bei den verschiedenen Stoffen, die er beobachtete, sind natürlich die Erscheinungen verschieden. Die Wahrnehmung eines directen Ueberganges aus formlosen, aber schon mit hellem Kern und deutlicher Umrandung versehenen Gestalten zu vollendeten Krystallen zeigte sich am besten bei einer gesättigten Alaunlösung. Bei salpetersaurem Silberoxyd erscheinen einzelne sich bildende Blätter gezackter Krystallisationen aus kleinen gerundeten Körperchen zusammengesetzt. Diese in gerader Linie gelagert, liefsen es fast so erscheinen, als ob die Krystallisation eine Folge der Anordnung kugelförmiger Partikelchen sey. Gerade diese Punkte der Tellkampf'schen Beobachtungen habe ich hervorgehoben, weil sie mit den später anzuführenden eigenen Beobachtungen zusammenhängen. Tellkampf würde gewifs eine Reihe viel ausgesprochener Erscheinungen erhalten haben, wenn er, wie es Kuhlmann und Vogelsang gethan, ebenfalls seinen Lösungen die zu schnelle Krystallisation hemmende Stoffe zugesetzt hätte. H. Reinsch hat mikroskopische Beobachtungen über Krystallbildung veröffentlicht (N. Jahrb. f. Pharm. XXIII), die nichts wesentliches für uns enthalten.

An die Untersuchungen von Link knüpfen direct die neueren Arbeiten Vogelsang's über die interessante Frage der Krystallogenesis an.

Er verbindet mit dem Experiment die Untersuchungen künstlicher und natürlicher aus dem Schmelzfluſs erstarrter Glasmassen. Ohne eines näheren auf seine Versuche ein-

zugehen, möge nur das als wesentliches Resultat mitgetheilt werden, dafs er einen antekrystallinen Zustand beobachtet hat, aus dem der directe Uebergang in deutlich individualisirte Krystalle stattfindet; wenngleich ihm der Uebergang selbst nur als ein einziger, plötzlicher und nicht näher zu definirender Moment erschien. Die verschiedenen Formen antekrystalliner Bildungen, wie er sie in den Versuchen mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefel, dem er im Canadabalsam einen die Krystallisation hemmenden und erstarrenden Stoff beigab, gefunden hat, belegt er mit dem Namen Globuliten, Longuliten, Margariten [1]) und wendet sich nachher dazu, in künstlichen Gläsern, Schlacken und mineralischen Bildungen, in denen wesentlich gleiche Entstehungsbedingungen vorhanden gedacht werden konnten, nach den Analogien dieser Formen zu forschen, wie sie dort in gleicher Weise wie bei seinen Experimenten erstarrt sich finden mufsten.

In Uebereinstimmung mit einigen der vorher angeführten Beobachtungen, besonders mit denen von Marchand,

1) Dr. Weifs hat im zweiten Hefte dieser Annalen 1871 eigene Beobachtungen über die Vogelsang'schen Krystalliten mitgetheilt. Die interessanten Erscheinungen in den Versuchen mit Schwefel bestätigt er sämmtlich, nur glaubt er, dafs die Globuliten, Margariten wirkliche Flüssigkeitstropfen seyen, während er die Longuliten als erste Krystalliten erkennt. Da sich seine Einwürfe im wesentlichen auf die Deutung der Formen in den Schwefelversuchen beschränken und er selbst sagt, dafs die Namen Globulite usw. für wirkliche Erstarrungsproducte, wie in Schlacken, mit Recht Anwendung finden können, so scheinen mir für die hier von mir mitgetheilten Beobachtungen, die nur wirklich feste Körper zum Gegenstand haben, keine Folgerungen aus den Beobachtungen von Weifs gezogen werden zu können. Um so mehr aber scheinen mir die Uebergangsformen, für die auch ich den Namen »Krystalliten« beibehalte, dennoch die Annahme eines wirklichen vermittelnden Zustandes zwischen amorphen und krystallinen Körpern zu rechtfertigen. Darin stimme ich gerne mit Weifs überein, dafs in der That die Versuche mit Schwefellösung allein nicht geeignet sind, diese Frage zu entscheiden. Was die von Vogelsang beobachteten Höfe um die Kugeln angeht, die auch Weifs beschreibt, so finden sich diese schon in der angeführten Arbeit von Marchand erwähnt.

Tellkampf und Vogelsang erscheint es jedenfalls wahrscheinlich, dafs solche antekrystallinen Uebergangsformen, die einerseits ihre Gränze in den übersättigten Tropfen, andererseits in fertigen Krystallen finden, mehrfach in Gesteinen gefunden werden können, die feurigflüssiger Entstehung sind. Die Gränze solcher Formen, die wir unter dem gemeinsamen, beibehaltenen Namen »Krystalliten« bezeichnen wollen, ist nach beiden Seiten hin schwer zu bestimmen. Zunächst ist schon der Nachweis nicht leicht, dafs z. B. die Longuliten Vogelsang's eine übereinstimmende chemische Constitution besitzen, wie die von ihm erkannten deutlichen Krystallisationen. Nach den fertigen Krystallen hin ist gleichfalls die Gränze schwer zu ziehen, und so bedarf es denn immer noch ganz besonderer Verhältnisse und charakteristischer Anzeichen, die es klar machen, dafs wir in dem einen Falle einen Krystalliten d. h. also eine Uebergangsform zum Krystall, gewissermafsen einen Embryonalkrystall, aber in etwas anderem Sinne als diesen Ausdruck Marchand gebraucht, vor uns haben, im anderen Falle einen bereits vollkommen besonders auch durch die polyëdrische Gestalt individualisirten Krystall. Die Beobachtungen, die ich zu machen Gelegenheit hatte, und die hier einschlagen, mögen also nur dazu dienen, den Formenreichthum solcher Fälle zu vermehren, in denen wir es ganz gewifs noch nicht mit ausgebildeten Krystallen, sondern mit den ersten Anfängen der Krystallisation zu thun haben. Denn wenn es auch nicht möglich erscheint, directe Schlüsse über den eigentlichen ersten Bildungsact des Krystalls überhaupt daraus zu gewinnen, so läfst sich doch immer mehr ein Zusammenhang zwischen Krystall und solchen antekrystallinen Formen und eine fortschreitende Entwicklung der letzteren zum ersteren erkennen und feststellen.

Zuerst sollen hier einige eigenthümliche Bildungen in künstlichen Gläsern besprochen werden. In einem braunen, durchsichtigen, trefflich muschlig brechenden Glase, welches in den Schlacken des Neusser Hochofens vorkommt, finden sich zunächst wohl ausgebildete, weifsgrüne Krystalle von

Humboldtilith, mit der Flächencombination $\infty P\infty$ und $0P$ oder auch die pyramidale Endigung P mit diesen Flächen. In Dünnschliffen zeigen diese Krystalle eine eigenthümliche Textur. Im Innern des Krystalls befindet sich allemal ein oktaëdrisch geformter Kern und nun besteht der ganze Krystall aus feinen, parallel geordneten Fasern. Nun scheinen aber Durchwachsungen mehrerer Individuen vorzukommen, denn in einigen solcher Krystalle zeigte diese Fasertextur eine deutliche, radiale Anordnung und es kamen sogar in einer solchen zwei auf Zwillingsverwachsung hindeutende miteinander verbundene oktaëdrische Kerne vor. Siehe Fig. 13 Taf. III. Diese Krystalle von Humboldtilith sind bis zu 1 Linie grofs. Aufser ihnen erscheinen aber noch zahlreiche mikroskopisch kleine Bildungen von dunkler Farbe und verschiedener Form. Die einfachsten sind runde, tropfenähnliche Gestalten, von Poren dadurch trefflich zu unterscheiden, dafs sie keine so starken, wenn auch scharfen Ränder haben (Fig. 14). Diese runden Formen combiniren sich zunächst untereinander zu zweien, dreien, vieren, sechsen und mehreren zu anscheinend unregelmäfsigen aber auch zu regelmäfsigen Gruppen, so dafs dadurch Formen entstehen, wie sie in Fig. 14 dargestellt sind. Zahlreiche runde oder kurz stabförmige, ohne Zweifel aus der Vereinigung mehrerer runder Gestalten gebildete Krystalliten gruppiren sich zu sternförmigen Figuren, wobei häufig der Stern noch an dem einen Ende eines Stäbchens erscheint. Oft wird das Centrum eines solchen Sternes durch eine im Verhältnifs zu den radial stehenden Krystalliten grofse, runde Form gebildet. Durch die Aneinanderlagerung zahlreicher solcher Kügelchen und Stäbchen entstehen endlich vollkommen dendritische, farrenkrautähnliche Figuren, wobei die Winkel in denen die Verzweigungen aneinanderstofsen meist als Rechte erscheinen (Fig. 15). Jedoch ist es bemerkenswerth, dafs die Art der Gruppirung dieser Krystalliten auch auf das hexagonale System in einigen Formen hinzudeuten scheint. An der Spitze einer seitlichen Fieder einer solchen farrenkrautartigen Verwachsung oder am Scheitel findet sich oft

noch ein selbstständiger Stern angesetzt. Uebrigens läfst keines der kleinen Theilchen, die diese Aggregate bilden, eine polyëdrische Form erkennen, es sind alle nur runde oder etwas in die Länge gezogene ovale oder cylinderförmige Gestalten. Es bedarf bei der Kleinheit derselben schon einer starken Vergröfserung (8 — 900) um die Zusammensetzung solcher, bei schwacher Vergröfserung nur als schöne Sterne erscheinenden Aggregate zerlegen zu können. Wenn sich in der Anordnung unter ganz bestimmten Winkelverhältnissen schon deutlich die krystallogenetische Kraft in diesen Gebilden äufsert, scheint sie doch nicht im Stande gewesen zu seyn, einem einzigen der kleinen Theile eine wirkliche polyëdrische Krystallgestalt zu geben, während in demselben Glase in den wohlausgebildeten Krystallen des Humboldtilith dieses vollkommen der Fall war. Die kleinen Uebergangsformen, die auch gewifs nichts mit dem Humboldtilith gemein haben, konnten sich ohne Zweifel erst später ausscheiden, als die Erstarrung des Magmas bereits soweit fortgeschritten war, dafs die Krystallisation nicht mehr über die alleranfänglichsten Formen hinauskam. Darin liegt also der glückliche Umstand, der es uns möglich macht, hier die Uebergänge aus der nicht krystallinen Form zum Krystall fast stufenweise angedeutet zu finden.

In einem dunkel violetten, vollkommen durchsichtigen Glase von sehr basischer Zusammensetzung ($SiO_2 = 38{,}50$ $M_2O_3 = 13{,}90$ $CaO = 46{,}75$), welches bei den Versuchen auf trocknem Wege im Laboratorium des Etablissement Cockerill zu Seraing in Belgien erhalten wurde, finden sich ebenfalls weifse Krystalle von Humboldtilith von derselben Flächencombination wie in der vorhergehenden Schlacke und von gleicher fasriger Textur. Aufser diesen erscheinen in einzelnen Theilen des Glases angehäuft, in anderen nur spärlich, seltsame Gebilde, dadurch charakterisirt, dafs von einem runden schwarzen Tropfen haarähnliche Fäden radial nach allen Seiten hin ausgewachsen sind. Es zeigen sich solche Tropfen mit einem Haar, diese nehmen zu und endlich ist dann der Tropfen rundum dicht von solchen

Haaren umgeben. Fig. 16 Taf. III. Manche dieser Formen bieten Aehnlichkeit mit den in der Grundmasse einiger Basalte von Zirkel beschriebenen Trichiten, wieder manche erscheinen durchaus ähnlich den Schwärmsporen der Pflanzen und mögen, wo sie etwa in natürlichen Gebilden erscheinen, leicht Veranlassung geben, für Organismen gehalten zu werden, eine Verwechslung, die glücklicherweise hier vollkommen unmöglich ist. Nur an wenigen dieser Formen waren zwischen den feinen Haaren, die sich auch bei starker Vergrösserung nur als einfache Striche zeigten, röhrenförmige Glieder eingeschoben. Diese Bildungen sind jedenfalls kleine Sphärulithe ganz ähnlich den in Schlacken auch vorkommenden grösseren kugelförmigen, radialfasrigen Ausscheidungen.

In einem dunkel grünbraunen Glase, welches mit den Schlacken des Hochofens zu Sclessin fällt, erscheinen wieder andere Formen. Hier sind es einfache, äufserst kleine Stäbchen, die zahlreich durch das Glas zerstreut liegen. Fig. 17. Daneben erscheinen schwarze undurchsichtige Kugeln, wahrscheinlich metallisches Eisen, an denen aber ebenfalls Ansätze zur Krystallbildung wahrzunehmen sind.

Zum Vergleiche mit den in dem Neusser Glase vorkommenden Verwachsungen wurden ausgezeichnete, feingegliederte, farrenähnliche Bildungen eines Zinkrauches, wie er sich in den Vorlagen der Muffelöfen auf Birkengang bei Stolberg verdichtet, unter dem Mikroskope betrachtet. Dieselben zeigten eine wirklich auffallende Combination wohlgebildeter hexagonaler und unbestimmter runder und ovaler Formen, wie dieses in Fig. 18, wo der Arm eines solchen Zinkwedels, die übrigens reich gefiedert und vielfach verwachsen sind, dargestellt ist. Die hexagonalen Täfelchen erscheinen meist an den Endigungen der Seitennerven oder des Hauptnervs der einzelnen Fieder, während an den Seiten der Nerven die rundlichen Formen sich anlagern. Diese sind aber nicht zur Annahme einer polyëdrischen Gestalt gekommen, wozu es ihnen nicht etwa an Raum fehlte. So kann man dieselben nicht als Deformitäten ansehen, nein

es sind wieder antekrystalline Formen, aus denen, wenn die Umstände günstig sind, vollkommene Krystallformen sich herausbilden können, die aber in so fern schon im Bereiche krystallographischer Gesetze sich befinden, als sie gesetzmäfsige Gruppirungsverhältnisse zeigen.

Als ein vollkommner Uebergang zu den Gesteinen kann eine Schlacke angesehen werden, die ebenfalls auf dem Hochofen zu Sclessin fällt und die bei gelbgrauer Farbe schon im Aeufsern eine vollkommen steinige, kryptokrystalline Structur zeigt. Im Dünnschliffe zeigt sich das noch deutlicher, sie erscheint im wesentlichen aus einem weifsen, prismatischen und einem dunkelgrüngelben Bestandtheile zusammengesetzt, die so dicht in einander gewachsen erscheinen, dafs kaum hier und da Spuren einer Grundmasse zu erkennen sind. Die weifsen Krystalle erscheinen in ziemlich gut ausgebildeten Prismen oder vierseitigen Querschnitten. Eine Endigung ist an den prismatischen Formen nicht, wohl aber eine deutliche Spaltbarkeit, senkrecht auf der Längsrichtung des Prismas, also etwa basisch, zu erkennen. Die Krystalle wirken recht deutlich auf das polarisirte Licht, indem sie in einfachen Farben wandeln, dadurch sind sie deutlich von den Parthien glasiger Grundmasse zu trennen. Häufig erscheinen 3 oder 6 solcher Krystalle unter hexagonalen Winkeln an einander gelagert, so dafs man daraus auf den hexagonalen Charakter der Prismen selbst schliefsen könnte. Zwischen den weifsen Krystallen erscheint der grüngelbe Bestandtheil meist in dichten Aggregaten, die den freien Raum zwischen den weifsen Krystallen erfüllen, hin und wieder eine Annäherung an prismatische aber auch ganz unregelmäfsige Gestalten zeigend. Dort, wo es möglich wird, diese Aggregate zu entwirren, zeigen sich krystalline, nadelförmige oder vorherrschend dendritische Verwachsungen, die in ihren Details alle Formen wiederfinden lassen, wie wir sie in Fig. 14 Taf. III dargestellt sehen. Der Bau der Dendriten ist ein viel complicirterer und liegen sie so dicht in einander geschoben, dafs sie wie ein vollständiges Netzwerk gestrickt erscheinen

(die Verwachsungswinkel erscheinen auch hier überall Rechte zu seyn). In den weifsen Prismen erscheinen zahlreiche solche Parthien eingewachsen und gerade dort ist ihre Beobachtung am vortheilhaftesten. Allenthalben aber ist recht deutlich wahrzunehmen, wie sie nur aus runden und ovalen oder länglichen winzigen Körnchen zusammengesetzt sind.

Bei schwacher Vergröfserung, wo die Dendritenform zurücktritt und nur mehr ein krystallines Gewirre wahrzunehmen ist, erscheint die Structur dieser Schlacke im Dünnschliffe gar nicht so unähnlich der Structur einiger Basalte. In dem grüngelben Bestandtheile erscheint es fast unmittelbar, dafs eine Umbildung im krystallographischen Sinne formloser Theile in gesetzmäfsig geformte stattfindet, so dafs der eigentliche Anfang einer Krystallisation nicht mit schon krystallographisch geformten Theilchen beginnt, sondern einfach darin besteht, dafs gleichgeartete Theilchen der Masse, die in nächster Nähe aufeinander wirken, sich vereinigen, zuerst zu einem gröfseren Tropfen in der Flüssigkeit, indem die Summe der wirksamen Eigenschaften nun schon kräftig genug ist auch andere gröfsere Theile anzuziehen, lagern sie sich nach dem Gesetze ihrer chemischen Natur an einander und nehmen daher nach verschiedenen Richtungen und bestimmten Winkelverhältnissen zu, endlich vollkommen polyëdrische Gestalten bildend. Gehen wir nun dazu über einige Formen in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, die wir in natürlichen Gläsern und in vulkanischen Gesteinen gefunden haben.

Vollkommen frei von Einschlüssen, die den Beginn einer Krystallisation erkennen lassen, erscheint unter vielen natürlichen Gläsern, die ich im Dünnschliffe bereits untersucht habe, nur der böhmische Bouteillenstein, in dem aufser zahlreichen Dampfporen sonst keine Spur einer Ausscheidung vorhanden ist. Reich an Krystalliten sind hingegen die Obsidiane und Perlite. In einem Perlit aus einem Perlitporphyr der Auvergne erscheinen zahlreiche, kleine Stäbchen ganz ähnlich denen in dem Glase von Sclessin.

Es kommen dabei auch rundliche Formen vor, Verwachsungen mehrerer Stäbchen, Durchkreuzungen, u. a. wie in Fig. 19 Taf. III dargestellt sind.

In der Glasmasse, die die Grundmasse der vulkanischen Gesteine bildet und die als solche, wenn auch nicht in allen Fällen, so doch in den meisten, unter dem Mikroskope deutlich erkannt werden kann und die ohne Zweifel als der übrig gebliebene nicht zur Krystallisation gelangte Theil des vulkanischen Magma's anzusehen ist, finden sich ebenfalls mannichfache Formen der Krystalliten. Wenn sie uns dort aber weniger deutliche Bilder erkennen lassen, so liegt das eben nur daran, dafs wir die Grundmasse der Gesteine in Dünnschliffen selten so hell und deutlich erhalten, wie beispielsweise einen Feldspathkrystall. Der geeignete Ort, wo wir analoge Erscheinungen am besten finden werden, ist in den hellen Krystallen der Dünnschliffe vor allem den Feldspathen, die sich in der That in einigen Fällen auffallend reich an solchen Krystalliten zeigen. Hier kann es uns einstweilen übrigens nicht interessiren, zu wissen, in welchen Krystallen sie am häufigsten sind und möchte sich darüber schwer bestimmtes sagen lassen; erscheinen sie doch in den Feldspathen eines und desselben Gesteins einmal recht reichlich, das anderemal nur selten. Das können wir hier also unberücksichtigt lassen, nur der Formenwechsel für die Krystalliten, gleichgültig wo dieselben vorkommen, ist von Interesse.

In einem schwarzen Porphyr, Melaphyr Brongniart's, — der auf dem Plateau des Croix Morand ansteht, über welches die alte Strafse von Norden her in den Mont Dore führt — liegen zahlreiche, weifse Krystalle eines triklinen Feldspathes, die eine so auffallende parallele Lagerung zeigen, dafs in ihnen eine treffliche Fluidalstructur schon mit blofsem Auge erkannt werden kann. Die Grundmasse des Porphyrs ist nicht recht deutlich, wenngleich sie an den durchsichtigen Stellen des Schliffes unverkennbar ist. In den Feldspathkrystallen finden sich mannichfache Einschlüsse, darunter vor allem zahlreiche, hellgelbe Krystalliten, die

sich sehr scharf von der Masse des Krystalls abheben, und deutlich auf das polarisirte Licht einwirken, was sich selbst dann noch erkennen läfst, wenn sie sehr klein werden; im polarisirten Licht treten sie hell und unabhängig aus der farbenreichen Streifung der lamellar verwachsenen Feldspathe hervor. Bemerkenswerth ist vor allem die tropfenähnliche Gestalt vieler; meist einfache aber auch doppelt und dreifach verwachsene Tropfen. Endlich kommen Combinationen mehrerer Tropfen vor; es erscheinen kurz stabförmige Gestalten, die sich untereinander wieder zu zwei oder drei Glieder zählenden Gruppen vereinigen, indem sie entweder ihre Längsseiten nebeneinander legen oder sich perlschnurartig hintereinander reihen. Uebergänge einiger solcher rundlichen Formen in polyëdrisch begränzte lassen sich erkennen und Gruppen solcher eckigen Krystalliten. Die verschiedenen Verhältnisse sind in Fig. 20 Taf. III dargestellt. Auch hier schützte vor Verwechslung dieser Krystalliten, mit Poren ihre stets scharfe aber nicht starke Umrandung ihre bestimmten Formen, ihre Lichtwirkungen und endlich ihre gelbe Färbung.

In den hellen Feldspathen eines violetten Phonolites (*Leucostine violatre*), der einen wohl charakterisirten Gang in den trachytischen Tuffen im Thale der Doredogne unterhalb *Rigolet bas* bildet, erscheinen ebenfalls zahlreiche Krystalliten, aber von ganz anderer Form. Hier sind es nur lange oft fein nadelförmige Gestalten, bei denen wir in einzelnen Fällen die Aneinanderreihung mehrerer kleinerer Krystalliten zu einem gröfseren erkennen. Selbst in den längeren Nadeln, in denen die einzelnen, ursprünglich aneinander gefügten, kleineren Formen zu so inniger Verwachsung gekommen, dafs sie selbstständig nicht mehr zu erkennen sind, zeigen Durchgänge die alten Begränzungen an. Nicht selten erscheinen auch hier zwei solcher kleiner Stäbchen mit ihren Längsseiten an einander gelegt und mögen kurze, breite Gestalten auf diese Weise entstehen. Durchkreuzungen sind selten, kommen jedoch vor. Nicht so selten ist es, dafs in einem gröfseren Krystalliten dieser

Art einer oder mehrere kleinere eingeschlossen erscheinen. Für alle diese Fälle giebt Fig. 21 Taf. III Abbildungen. Charakteristische schön braun gefärbte in der Form nicht von den vorhergehenden abweichende Krystalliten mögen als Hornblende erkannt werden. Gröfsere Formen dieser Art erscheinen mit einem den Umrissen parallelen helleren Rand umgeben, wie in Fig. 21 Taf. III oben rechts. Dafs die in noch beweglicher Masse schwebenden, selbst aber schon geformten Krystalliten untereinander eine gewisse Anziehung besitzen, wäre es auch nur Adhäsion, zeigen Vorkommnisse, wie in der Mitte der Abbildung, wo an dem Ende einer sehr langen Nadel kleinere runde und längliche Krystalliten anhaften.

Die seltsamsten Formen, sowohl in Bezug auf ihren Bau, als auf ihre Länge, für die keine Analogie in den zahlreichen von mir bereits beobachteten Schliffen gefunden wurde, kommen in den Sanidinen eines von mir als Sanidinit beschriebenen Gesteines (Neues Jahrb. 1871 Heft 7) vor, welches sich als Auswürflinge von mehr oder weniger bedeutender Gröfse in den Umgebungen des Bades Mont Dore und im oberen Theile des Vallée de l'Enfer findet. Die Sanidine sind untereinander und mit Hornblende innig verwachsen, sie sind vollkommen wasserhell und durchsichtig. In ihnen erscheinen nun (einzelne schon mit der Lupe sichtbar) auffallend lange, oft durch mehrere Krystallindividuen hindurchsetzende, ebenfalls weifse Krystalliten von verschiedener Form. Die meisten zeigen geradlinige Begränzungen und wenige auf der Längsrichtung senkrechte Durchgänge; oft ganz ohne diese, einfache, eingliedrige, lange Röhrchen vorstellend. Meist aber bestehen dieselben, sowie dieſs auch noch die selbst bei starker Vergröfserung nur haarförmigen Fäden zeigen, aus mehreren Gliedern gleicher Art. In den meisten Fällen läfst sich die Form der einzelnen Theile recht gut erkennen. Es sind aneinandergereihte runde, ovale oder längliche Gestalten. Dieselben erscheinen zunächst nach einer Richtung aber unregelmäfsig aneinander geschoben, oft krumme und gebo-

gene Formen bildend. Solche Verhältnisse sind in Fig. 23 Taf. III rechts dargestellt. Dann erscheinen sie fester und bestimmter an einander gewachsen, gewissermafsen in einander gedrückt, so dafs sie geradlinige, oft sogar eingebogene Begränzungen zwischen sich erhalten. Endlich nehmen dieselben deutlich polyëdrische Formen an und so erscheinen nun solche unregelmäfsige vielseitige, aber auch regelmäfsig hexagonale Formen mit rundlichen, formlosen Theilchen zusammen. Die oft ganz regelmäfsigen oder etwas in die Länge gezogenen Sechsecke erscheinen in Combination mit noch nicht geformten Krystalliten. So ist in Fig. 22 unten eine solche Zusammensetzung abgebildet. Oft sind die Sechsecke verdrückt und verschoben, so dafs sie keine geradlinigen Nadeln bilden. Meist aber reihen sich viele aneinander zu sehr langen, geraden Nadeln. Dabei erscheinen sie in zweifacher Weise verwachsen. In einzelnen Fällen zeigen sich die Ecken aneinander liegend, jedoch ist diefs das seltnere. Gewöhnlich erscheinen die Sechsecke mit einer der etwas in die Länge gezogenen Seiten verwachsen. So erscheinen auch rundliche Stäbchen mit den Längsseiten schief nebeneinander geschoben, wie in Fig. 22 in der Mitte. In den Sechsecken pflegt eine runde Pore, selten mehrere, vorhanden zu seyn und bemerkenswerth ist in einem Falle eine gewisse symmetrische Anordnung derselben, so dafs sie immer in den nach einer Richtung hin liegenden Ecken der Hexagone erscheinen. Auch Anfänge dendritischer Verwachsungen, die sonst in keinem Beispiele bei natürlichen Krystalliten gefunden wurden, kommen vor; rundliche, stabförmige oder auch polyëdrische Gestalten, aber unter bestimmten Winkeln aneinander gewachsen (Fig. 24). In den Sanidinen, die diese Krystalliten einschliefsen, erscheinen auch ähnlich geformte braun gefärbte, die wohl wieder als Hornblende angesehen werden können.

Im Vergleich zu dem vollkommen dichten Gewirre der weifsen Krystalliten sind sie recht selten. An einigen Stellen in den Sanidinen erscheint es so dicht, dafs diese wie mit Fäden durchwebt sind. Eine Vorstellung davon mag

die in Fig. 25 gezeichnete Abbildung geben, die einen solchen Sanidintheil bei etwa 150facher Vergröfserung darstellt.

Wollen wir nun versuchen, uns im Ganzen aus den angeführten verschiedenen Formen der Krystalliten einige allgemeine Ansichten über dieselben und ihren Zusammenhang mit Krystallen zu entwickeln, wobei die uns bereits zu Gebote stehenden älteren Ansichten über ähnliche Fragen als Grundlage dienen können, so ergiebt sich uns zunächst wohl mit ziemlicher Bestimmtheit, dafs ein directer Uebergang von krystallographisch gestaltlosen Zuständen der Körper zu Krystallgestalten in der That besteht. Der Anfang einer jeden Krystallisation beginnt mit einer einfachen Aneinanderlagerung nach formloser, aber gleichgearteter Theilchen der Lösung, des flüssigen Magma's oder der Dämpfe, aus denen eine Krystallisation erfolgen kann. Darin stimmen wohl die meisten der angeführten Untersuchungen früherer Forscher überein. Den einfachsten Grund für die Aneinanderlagerung finden wir in gewissen, den Theilchen der Körper innehaftenden und nach Art ihrer molecularen Constitution verschieden modificirten Anziehungen. Wenn nach den Ansichten der modernen Chemie auch die chemische Constitution der Körper wesentlich durch die Annahme einer wechselseitigen Anziehung, einer Cohäsion oder Molecularattraction zwischen gleichgearteten Massentheilchen erklärt werden mufs, so können wir also auch hier solche Kräfte, welche die zu Molecülen vereinigten Atome noch über die Gränzen der Molecüle auszuüben vermögen, einem krystallographisch kleinsten Theile, den wir uns endlich vorstellen, zuschreiben, während uns dabei die Zusammenfügung des Körpers aus chemischen Atomen nur in sofern von Bedeutung ist, als die Verschiedenartigkeit molecularer Verkettung unzweifelhaft in engem Zusammenhang steht mit der krystallographischen Anordnung dieser kleinsten Theile, der Embryonen der Krystalle. Wenn wir daher mit Fuchs[1]) den Uebergang eines Körpers aus dem Zustande der Gestaltlosigkeit in den der Ge-

1) Pogg. Ann. XXXIV, 577.

staltung oder das Erwachen der Krystallisationskraft mit dem Namen: »Transformation« bezeichnen, so würden wir sagen können: die Transformation ist das Resultat der Anziehung der endlichen, kleinsten Theile eines Körpers. Nur die Bedingungen, unter denen eine Anziehung wirksam werden kann, müssen vorhanden seyn, d. h. die kleinsten Theile müssen Beweglichkeit besitzen. »Sind alle Molecüle eines Körpers in einer bestimmten, regelmäfsigen Weise gegeneinander gestellt und gerichtet, so wird sich auch an endlichen Massen des Körpers eine Verschiedenheit der verschiedenen Richtungen zeigen, mit andern Worten, der Körper erhält die Eigenschaften eines krystallinischen Mediums«[1]). Für die verschiedenen Formen der Aneinanderlagerung noch formloser Körpertheilchen nach gesetzmäfsigen Richtungen und Winkelverhältnissen haben wir in dem Glase der neusser Schlacke, dem künstlichen Gesteine von Sclessin, in den Feldspathen aus dem schwarzen Porphyr treffliche Beispiele gefunden. Der Aneinanderlagerung folgt eine Vereinigung der einzelnen Theilchen und damit geschieht der erste Schritt zur Gestaltung. Zwei runde Theilchen vereinigen sich zu einem ovalen, mehrere zu einem stabförmigen usw. in verschiedenster Weise. So wird durch Aneinanderlagerung und Vereinigung, durch Ineinanderfügung, mit einem Worte, auch polyëdrische Form herbeigeführt. Drei wie in Fig. 20 Taf. III oben gruppirte Kügelchen vereinigen sich, wenn die Ränder bei der Aneinanderfügung sich abplatten, zu einem Hexagon. Nicht nur durch die innere Gestaltungskraft, sondern in der That durch die Aneinanderlagerung bilden sich bestimmte Formen aus, wie dieses sich z. B. bei den Krystalliten in Fig. 22 und 23 zeigt. Die verschiedenen Arten der Aneinanderfügung sind dort gleichfalls zu erkennen, der vollkommenste Grad derselben besteht bei den uns vorliegenden Formen in den dendritischen Gestalten. Wie aber nun durch die Combination einer in den verschiedensten Raumrichtungen erfolgenden Aneinanderlagerung und innigen Vereinigung, so dafs die ursprüngliche Begränzung verschwindet, jede

1) Lothar Meyer, moderne Theorie der Chemie S. 118.

denkbare Krystallgestalt entstehen kann, scheint nicht schwer einzusehen. Die Aneinanderlagerung in drei aufeinander senkrechten Richtungen bei gleicher Anziehung in den drei Richtungen ergiebt die Würfelform, ist die Anziehung stärker in der einen Richtung, so resultirt eine quadratische Säule.

Die Schnelligkeit der Gruppirung ist, wie dieses sich sowohl in den Vogelsang'schen Versuchen, als auch bei Tellkampf, Marchand u. A. zeigte, abhängig von dem Medium, in dem die Krystallisation erfolgt, sie wird in der Regel aber so schnell erfolgen, dafs uns die Uebergänge nicht sichtbar werden können. Aber wenn auch eine plötzliche, gleichzeitige Krystallisation einer ganzen Masse erfolgt (wie dafür ja Beispiele bekannt sind), so sind doch den kleinsten Massentheilchen entsprechend auch kleinste Zeitunterschiede in der Bildungsfolge vorhanden, wenn sie auch unserer Wahrnehmung entgehen. Nur unter besonders günstigen Verhältnissen, wenn die Erstarrung des Magmas, in dem die Krystalle sich ausscheiden, so schnell geschieht, dafs nur die Anfangsformen der Transformation zur Erstarrung kommen oder wo die Krystallisation irgendwie verzögert und gehemmt wird, wie es in künstlichen Gläsern und Schlacken und in natürlichen vulkanischen Gläsern und Gesteinen der Fall ist, können daher füglich solche Formen erwartet und gefunden werden.

Dem Umstand, dafs sie sich mir bei meinen mikroskopischen Studien in solchen Gesteinen boten, ist auch diese Betrachtung zuzuschreiben, der ich keinen weiteren Werth beilege, als den, einige neue Formen der Krystalliten kennen gelehrt und dadurch die Reihe der Uebergänge zu vollkommener Krystallform vervollständigt zu haben.

Bei den mikroskopischen Gesteinsstudien aber sind noch andere Verhältnisse der Beachtung werth erschienen. So bietet sich manches Interessante, wenn man die Verwitterungserscheinungen verfolgt und auch darüber werde ich in der Folge eine Mittheilung machen.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1871. ANNALEN No. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIV.

I. *Ueber Elektrolyse und Elektricitätsleitung durch Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

(Schluſs von S. 33.)

§. 61.

Auffallend ist die schon §. 57 erwähnte Verschiedenheit der elektrischen Spannung, welche der positive und negative Pol einer Grove'schen Säule zeigen, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet ist. Die Unregelmäſsigkeiten zeigen sich bei einer Dellmann-Kohlrausch'schen Drehwage in derselben Weise, wie an dem Thomson'schen Quadrant-Elektrometer, obwol das letztere Instrument den Vortheil hat, daſs es direct den Unterschied der elektrischen Spannungen (Potentiale) an zwei Punkten eines Leitersystems miſst, die Spannung also an einer beliebigen Stelle des Leitersystems 0 seyn kann.

Des Beispiels wegen gebe ich im folgenden eine Reihe Messungen an einer frisch mit möglichster Sorgfalt zusammengesetzten 6gliedrigen Grove'schen Säule; die Porcellangefäſse der einzelnen Elemente standen in einem tiefen trockenen Glasteller, die Metallverbindungen waren gelöthet und mit Lack überzogen. Die dünnen Silberdrähte der Quadrantenpaare des Elektrometers waren durch dicke mit Baumwolle und Wachs übersponnene Kupferdrähte mit der Platin- resp. Zinkplatte des ersten und letzten Elementes verbunden, und übrigens voneinander isolirt.

No.	Anzahl d. Elemente	Elektrometer-Ablenkung $+e$	$-e$	Mittel	Diff.
1	6	243,2	—256	249,6	12,8
2	6	242,5	—258	250,2	15,5
3	3	114,7	—132,5	123,6	17,8
4	3	122	—123	122,5	1
5	6	252	—247	249,5	—5

Die Beobachtungen folgen in der Reihenfolge, wie sie kurz hintereinander angestellt wurden. Bei den Beobachtungen No. 2 und 3 war das eine Quadrantenpaar zur Erde (den Gasröhren des Hauses) abgeleitet, bei den übrigen waren beide möglichst isolirt. Man sieht, wie das Mittel der positiven und negativen Ablenkungen für dieselbe elektromotorische Kraft nahezu constant ist, und für die halbe elektromotorische Kraft den halben Werth annimmt, wie es die Theorie fordert; dagegen ist die Differenz der positiven und negativen Ablenkungen verschieden, bald positiv, bald negativ, unabhängig von der elektromotorischen Kraft.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde nacheinander der Spannungsunterschied der Poldrähte einer frisch zusammengesetzten offenen Grove'schen Säule von 1, 2 ... 8 Gliedern gemessen. Die Quadrantenpaare waren nicht zur Erde abgeleitet.

Anzahl der Elemente	Elektrometer $+e$	$-e$	Diff.	Ablenkung 1 Element entsprechend
1	44	— 43,5	—0,5	43,75
2	87,2	— 86,3	—0,9	43,37
3	132,8	—132,1	—0,7	44,15
4	177	—176,9	—0,1	44,24
5	222	—222,6	+0,6	44,46
6	265,7	—267	1,3	44,39
7	308,7	—311,3	2,6	44,29
8	353,7	—356	2,3	44,31

Andere Versuche gaben ähnliche Resultate.

Ich gestehe, dafs ich diese Schwankungen der positiven und negativen Elektrometer-Angaben, die sich continuirlich zu ändern scheinen, nicht zu deuten vermag, da weder die Annahme einer unvollkommenen Isolation der Quadrantenpaare, noch die einer elektromotorischen Kraft von veränderlicher Gröfse, die in der Erde ihren Sitz haben könnte, die Erscheinungen hinreichend erklärt.

§. 62.

Aus der Gl. 4 in §. 52 wurde der Schlufs gezogen, dafs erst bei einer bestimmten Stromdichtigkeit für eine bestimmte Flüssigkeit eine Trennung der Theilmolecüle, oder was dasselbe ist, eine chemische Zersetzung der Flüssigkeit auftreten kann. Bleibt also die in dem flüssigen Leiter wirksame elektrische Kraft unter einer bestimmten Gröfse, so tritt keine Zersetzung und kein elektrischer Strom auf; übersteigt diese elektrische Kraft diese bestimmte Gröfse, so werden plötzlich sehr viele Molecüle mit einem Male zersetzt werden, es wird plötzlich ein Strom wahrzunehmen seyn.

Es ist diefs ein Schlufs, zu dem auch Clausius[1]) gekommen ist durch Betrachtungen, die denen dieser Mittheilung in mancher Weise ähnlich sind, und nach ihm der Erfahrung vollkommen widersprechen soll, denn »schon die geringste Kraft bewirkt einen durch abwechselnde Zersetzungen und Wiederverbindungen geleiteten Strom, und die Intensität des Stromes wächst nach dem Ohm'schen Gesetze der Kraft proportional.«

Clausius sucht dann diesen Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung dadurch zu beseitigen, dafs er freie Theilmolecüle in der Flüssigkeit annimmt, die sich durch Zerlegung eines Gesammtmolecüls gebildet haben und fortwährend bilden, auch ohne dafs ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit hindurchgeht. Die elektrischen Kräfte wirkten dann blofs auf diese *freien* positiv und negativ elektrischen Theilmolecüle, vergröfserten den Weg, der

1) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 347. 1857.

durch diese Molecularbewegung von den freien Theilmolecülen beschrieben wird, in der Richtung ihrer Wirkung, d. h. also in der Richtung oder der entgegengesetzten Richtung des Stromes, und dadurch würde dann die Abscheidung der Theilmolecüle an den Elektroden hervorgerufen.

Ich glaube nun aber, dafs man nicht nöthig hat, diese letztere Annahme zu machen, indem das oben ausgesprochene Gesetz nicht in Widerspruch mit der Erfahrung ist.

Es ist allerdings richtig, dafs wir immer Polarisation wahrnehmen, wenn ein elektrischer Strom einer constanten Kette durch eine Flüssigkeit geleitet wird, welche nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch elektrolytisch leitet, und dafs diese Polarisation von Theilmolecülen herrührt, die durch den Strom ausgeschieden wurden. Wenn man aber in den Ausdruck für die Kraft K, welche zur Trennung der Theilmolecüle nöthig ist, statt der Stromintensität die elektromotorische Kraft der angewandten Kette einführt, so erhält man den Ausdruck (6)

$$K = \frac{nG}{l}(B\varepsilon - B'\varepsilon'),$$

welcher zeigt, dafs bei derselben gegebenen Flüssigkeit, für welche die Gröfse $B\varepsilon - B'\varepsilon'$ also eine Constante ist, diese Kraft K vollständig unabhängig von dem Querschnitt des Stromleiters ist, und mit der Gröfse nG zunimmt, der elektromotorischen Kraft der benutzten constanten Kette. Diese elektromotorische Kraft wählt man aber bei den Versuchen durchaus nicht so aufserordentlich klein, schon um das Ausbleiben des elektrischen Stroms durch die auftretende Polarisation zu vermeiden, und es wäre sehr wohl möglich, dafs man bei einem sehr kleinen Werthe des Quotienten $\frac{nG}{l}$ keine elektrochemische Zersetzung mehr wahrnehmen würde. Ja, es giebt eine Menge Flüssigkeiten, welche nicht elektrolysirt werden können, welche den constanten Strom einer Hydrokette nicht leiten. Es sind das nach meiner Meinung solche Flüssigkeiten, bei denen die Gröfse $B\varepsilon - B'\varepsilon'$ einen sehr kleinen Werth hat, und die

bei geringer Länge und Anwendung einer constanten Kette von einer genügenden Anzahl von Elementen sehr wohl eine chemische Zersetzung erleiden würden. Der Werth dieser Gröfse $(B\varepsilon - B'\varepsilon') = A(C\varepsilon - C'\varepsilon')$ hängt von den mit CC' und $\varepsilon\varepsilon'$ bezeichneten Constanten ab.

Auf den Werth der letzteren komme ich noch später zurück. Was die Constanten C und C' betrifft, so sind sie bei festen Körpern sehr klein, da die Molecüle schwer gegeneinander verschiebbar sind, und bei festen Salzen beobachtet man also auch keine elektrochemische Zersetzung. Die Flüssigkeiten, bei denen zwar die Theilchen verschiebbar sind, die aber nicht elektrolytisch leiten, sind Isolatoren. Bei ihnen ist also die Constante $B\varepsilon - B'\varepsilon'$ sehr klein, und bei ihnen können jedenfalls erst sehr grofse elektromotorische Kräfte, grofse Werthe von nG, eine Zersetzung bewirken.

Aus dieser Betrachtung ergiebt sich, dafs constante Ketten, wenigstens mit einer Anzahl Glieder, über die man gewöhnlich verfügen kann, wahrscheinlich nicht das Mittel geben werden, solche für jetzt isolirend genannte Flüssigkeiten zu elektrolysiren, sondern dafs man Reibungselektricität oder Inductionsströme, sogenannte Elektricität hoher Spannung wird anwenden müssen, um eine Zersetzung hervorzurufen. Wenn man z. B. durch eine Säule einer solchen isolirenden Flüssigkeit die innere und äufsere Belegung einer bis zu grofser Dichtigkeit geladenen Leidener Batterie verbände, so ist die elektromotorische Kraft durch den Unterschied der Potentiale der freien Elektricität auf der inneren und äufseren Belegung der Leidener Batterie gegeben, und man könnte dann eine chemische Zersetzung der Flüssigkeit wahrnehmen, besonders in der ersten Zeit der Entladung, wo der Unterschied der Potentiale der freien Elektricität noch grofs ist. Ob dabei auch der Querschnitt der Flüssigkeit von Einflufs ist, ob chemische Zersetzung eintritt oder nicht, läfst sich bei unserer geringen Kenntnifs des Entladungsstromes der Leidener Batterie,

da dann das Ohm'sche Gesetz vielleicht nicht mehr anwendbar ist, schwer entscheiden.

Ich habe nicht versucht die in solchen sogenannten isolirenden Flüssigkeiten ausgeschiedenen Stoffe nachzuweisen, wenn der Entladungsstrom einer Leidener Batterie hindurchgeleitet wurde. Im Falle das Faraday'sche Gesetz auch für diese Flüssigkeiten Gültigkeit hat, ist die zersetzte Menge zu gering als dafs man sie nachweisen könnte, denn das empfindlichste Prüfungsmittel, ein Polarisationsstrom durch die ausgeschiedenen Stoffe ist hier nicht möglich.

Aber man übersieht, dafs die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit durch die plötzlich auftretende elektrochemische Zersetzung sich sprungweise ändern müfste, wenn man allmählich die Ladung der Leidener Batterie vermehrte, und dafs ferner durch eine solche Flüssigkeitssäule sich eine stark geladene Leidener Batterie nur theilweise entladen dürfte, bis der Unterschied der Potentiale der freien Elektricität auf der inneren und äufseren Belegung unter einen bestimmten Werth gesunken ist.

Diese Schlufsfolgerungen durch Versuche zu beweisen ist mir freilich nicht gelungen, weil bei den sogenannten isolirenden Flüssigkeiten durch die grofse Dichtigkeit der freien Elektricität auf der inneren Belegung der Leidener Batterie die Flüssigkeitstheilchen selbst (die Gesammtmolecüle) elektrisirt und von der mit der inneren Belegung der Batterie verbundenen Elektrode abgestofsen werden.

Dadurch entsteht eine Elektricitätsströmung in der Flüssigkeit, die Faraday[1]) »*carrying discharge*« genannt hat, was ich mit »mechanische Entladung« übersetzen möchte. Auch bei starken galvanischen Säulen tritt diese mechanische Leitung auf, und würde dann denselben störenden Einfluſs wie bei den hier beschriebenen Versuchen mit der Leidener Batterie haben. Lapschin und Tichanowitsch[2]) beobachteten bei reinem Aethylalkohol, Aether und Amylalkohol kaum Spuren von Zersetzung, mit einer 900gliedri-

1) Faraday, *exprim. research. I.* §. 1319.

2) *Bull. de l'acad. imp. d. St. Pétersbourg.* 1861. *IV, pag.* 86.

gen Bunsen'schen Säule. Dagegen fand bei den letzteren beiden Flüssigkeiten eine wellenförmige Bewegung vom Kohlenpol zum Zinkpol statt. Dieser elektrische Strom durch mechanische Leitung ist durchaus nicht unbedeutend, und läfst sich daher von dem elektrolytisch geleiteten elektrischen Strom, falls ein solcher stattfinden sollte, sehr schwer trennen, um so mehr, da sich übersehen läfst, dafs beide in ähnlicher, wenn nicht gar ganz derselben Weise, von den Dimensionen der durchflossenen Flüssigkeitsstrecke abhängen werden. Die Menge der bei mechanischer Leitung in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters hindurchgeführten Elektricität mufs ebenso wie die der elektrolytisch geleiteten zunehmen mit der Dichtigkeit der freien Elektricität auf der inneren Belegung der Batterie und der Gröfse des Querschnitts, abnehmen mit der Länge der durchströmten Flüssigkeitsstrecke. Dazu kommt, dafs die geringe Stromintensität nebst einigen anderen Umständen, auf die ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, genauere Messungen erschwert.

§. 63.

Da die Constanten $CC'\varepsilon\varepsilon'$ und λ von der Natur der sämmtlichen Theilmolecüle abhängen, die miteinander in Berührung sind, so könnte der Fall eintreten, dafs wenn mehrere Salze gleichzeitig in derselben Flüssigkeit gelöst sind, eines derselben zersetzt wird, die anderen Salze aber oder die Flüssigkeit selbst keine Zersetzung erleiden.

Die Gröfse $\frac{i}{q\lambda}$ des Ausdrucks 4 §. 52 ist für alle Molecüle der verschiedenen in der Flüssigkeitssäule enthaltenen chemischen Verbindungen dieselbe, die Gröfse $(B\varepsilon - B'\varepsilon')$ aber verschieden. Ist nun

$$(B\varepsilon - B'\varepsilon')\frac{i}{q\lambda} > R$$

gröfser als die Kraft, welche in Folge der chemischen Molecularkräfte die Theilmolecüle zusammenhält, so findet eine Trennung der Theilmolecüle statt. Ist dieſs nicht der

Fall, so läfst sich keine Zersetzung der betreffenden chemischen Verbindung wahrnehmen.

Diefs scheint den Grund dafür abzugeben, dafs beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch Salzlösungen gewöhnlich nur eine Zersetzung des Salzes, aber nicht des Lösungsmittels beobachtet wird, indem die elektrischen Kräfte zwar genügen die Theilmolecüle des Salzes, aber nicht die Theilmolecüle des Lösungsmittels von einander zu trennen.

Nach dem Ausdruck 4 müfste bei derselben wäfsrigen Salzlösung also eine Zersetzung des Wassers auftreten, wenn man den Querschnitt der Flüssigkeit verkleinert.

Die Ansicht, dafs in derselben wäfsrigen Salzlösung bald das Wassers zersetzt wird, bald nicht, ist schon früher von Magnus [1]) ausgesprochen worden, der die Gränze der Stromintensität, bei welcher die Zersetzung eines Salzes oder eines Bestandtheils einer Salzlösung eintritt, und die er kurzweg Gränze oder Gränzwerth [2]) nennt, als abhängig bezeichnet, erstens von der Gröfse der Elektroden, zweitens von der Zersetzbarkeit der verschiedenen Bestandtheile des Elektrolyten, sowie drittens von dem Verhältnifs, in welchem sich diese in demselben vorfinden.

Gegen diese Anschauung ist dann Hittorf [1]) aufgetreten, der die von Magnus beobachtete Erscheinung, dafs an der Kathode bei bestimmter Stromdichtigkeit in Kupfervitriollösung kein Wasserstoff auftritt, als secundäre chemische Wirkung auffafst, indem der Wasserstoff im *status nascens* die Eigenschaft haben soll, Kupfer aus Kupfervitriollösung zu reduciren.

Ich habe nun, um diese Frage zu entscheiden, folgende Versuche angestellt. Aus Glasplatten wurde mit Siegellack ein prismatischer Trog von 136^{mm},5 Länge 25^{mm} Breite und 50^{mm} Höhe gekittet, der in der Mitte durch eine dünne Glimmerplatte parallel der kleineren Seitenwand, in zwei

1) Pogg. Ann. Bd. 102. 1857. S. 33. §. 61.
2) ib. S. 15. §. 31.
3) Pogg. Ann. Bd. 106. 1859. S. 348 bis 357.

Kammern von gleicher Gröfse getheilt war. Beide Kammern standen nur durch ein ganz kleines Loch von etwa $0^{mm},2$ Durchmeser in Verbindung, und waren bis zu $42^{mm},5$ Höhe mit reiner concentrirter Kupfervitriollösung gefüllt. Der Strom einer 77gliedrigen Grove'schen Säule wurde in die eine Kammer ein und aus der anderen Kammer ausgeleitet mittelst zweier auf der Rückseite mit geschmolzenem Siegellack überzogenen Kupferplatten, die gleiche Gröfse wie die kleineren Seitenwände des Glastroges hatten und diesem parallel standen.

Der elektrische Strom flofs also innerhalb zweier Kegel mit rechteckförmiger Basis, deren Spitzen in der Oeffnung des Glimmerblattes zusammenstiefsen. Die Stromdichtigkeit war um so gröfser, je näher der Querschnitt des kegelförmigen, von der Kupfervitriollösung gebildeten, Stromleiters der Oeffnung der Glimmerplatte lag.

Im Laufe der Versuche erweiterte sich die Oeffnung der Glimmerplatte zu einem Querschnitt von etwa $3^{\square mm},9$ und wurde bei 30^{mm} Abstand der Kupferelektroden von der Glimmerplatte in 10 Minuten $0^{gr},0611$ Kupfer abgeschieden.

Beim Schliefsen des Stromes schieden sich zischend Gasblasen zu beiden Seiten der Glimmerplatte ab und die Temperatur der Flüssigkeit stieg in der Nähe der kleinen Oeffnung um mehrere Grade. Ebenso liefs die Volumenzunahme der in der Glimmerplatte befindlichen Lufträume auf eine hohe Temperatur in der Nähe der Oeffnung schliefsen, durch welche auch wohl die erwähnte Vergröfserung dieser Oeffnung im Laufe der Versuche herbeigeführt wurde. An den grofsen Kupferelektroden war keine Gasentwicklung wahrzunehmen.

Beiläufig bemerkt, bewirkt diese Temperaturerhöhung der Flüssigkeit, sobald sie ungleichförmig vertheilt ist, einen Unterschied des specifischen Gewichtes in beiden Kammern und dadurch eine Strömung durch die Oeffnung der Glimmerplatte von einer Kammer in die andere, in welcher letzterer die stärkere Erwärmung stattgefunden hat. Dieser

Flüssigkeitsstrom führt dann begreiflicher Weise die kleinen abgeschiedenen Gasblasen mit fort.

Um die Natur der abgeschiedenen Luftbläschen zu bestimmen, wurden sie in halbkugelförmigen umgestürzten kleinen Glasglocken von etwa 20^{mm} Durchmesser aufgefangen, in deren Kuppe ein platinirter Platindraht eingeschmolzen war. Wurden diese Glocken mit den Gasblasen nebeneinander in ein gröfseres Gefäfs mit verdünnter Schwefelsäure gebracht, und die Platindrähte durch einen empfindlichen Multiplicator verbunden, so entsprach der beobachtete Strom nicht dem Strom einer Grove'schen Gaskette, wie es hätte seyn müssen, wären die abgeschiedenen Gase Sauerstoff und Wasserstoff gewesen. Auch brachte ein elektrischer Funken in dem Gemenge der beiden auf die beschriebene Art erhaltenen Gasportionen keine Explosion hervor.

Es deutet dies zusammen mit der allmählig schwächer und schwächer werdenden Gasentwicklung darauf hin, dafs die abgeschiedenen Gase atmosphärische Luft wären, die von der Kupfervitriollösung absorbirt bei der durch den Strom hervorgebrachten Erwärmung sich abgeschieden hatten.

Folgender Versuch bestätigte diese Erklärung. Eine fast concentrirte Lösung von käuflichem Kupfervitriol wurde längere Zeit gekocht, um sie von der absorbirten Luft zu befreien, kochend in ein grofses Becherglas gegossen und in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz möglichst schnell abgekühlt. Als die Lösung eine Temperatur von 20° C. angenommen hatte, wurde der Glastrog bis zu 42^{mm},5 Höhe damit gefüllt, die beiden Kupferelektroden wieder zu beiden Seiten der Glimmerplatte, 30^{mm} von derselben entfernt, aufgestellt, und der Strom der 77gliedrigen Grove'schen Säule hindurch geleitet.

Es entwickelten sich nun wohl zu Anfang einige Gasblasen an der Oeffnung der Glimmerplatte, doch rührten diese von Luft in den Hohlräumen der Glimmerplatte her, und verschwanden bald vollständig.

Die Flüssigkeit in der Nähe der Oeffnung erwärmte sich

stark. An der Kupferplatte, welche als Kathode diente, war keine Gasentwicklung zu bemerken; doch trat sie sofort reichlich auf als statt dieser breiten Kupferplatte ein Kupferdraht in die Lösung getaucht wurde, dessen Querschnitt noch um sehr viel gröfser, als die Oeffnung in der Glimmerplatte war.

Bedingte die Stromdichtigkeit oder die Gröfse $\frac{i}{q\lambda}$ in jenem Ausdruck 4 (§. 52) die Zersetzung des Wassers, so hätten sich an zwei Stellen im Innern der Flüssigkeit Veränderungen, vielleicht Kupferoxydhydrat und Schwefelsäurehydrat zeigen müssen, nämlich an den Stellen, wo der Querschnitt q gerade so klein war, dafs hier die Kraft K zur Zersetzung des Wassers ausreichte. Es war aber keine Veränderung im Innern der Flüssigkeit wahrzunehmen.

Um ganz sicher zu seyn, dafs ich vom elektrischen Strom im Innern der Flüssigkeit abgeschiedene Stoffe nicht übersehen hatte, untersuchte ich noch concentrirte Kupfervitriollösung (spec. Gewicht = 1,2) in einem Apparat von ganz ähnlicher Construction aber gröfseren Dimensionen, wie der eben beschriebene, mit dem von Toepler [1]) angegebenen Schlierenapparat.

Ein Trog aus sehr vollkommenen Spiegelglasplatten von 200^{mm} Länge und 60^{mm} Breite war bis zu einer Höhe von 45^{mm} mit der Kupfervitriollösung gefüllt und durch eine Glimmerplatte, die in ihrer Mitte ein Loch von 0^{mm},22 hatte, in zwei Kammern getheilt, in welche grofse Kupferplatten von 60^{mm} Breite den Strom einer 20gliedrigen Grove'schen Säule ein- und ausleiteten. Die Entfernung der Kupferplatten von der Glimmerplatte variirte zwischen 30^{mm} und 100^{mm}.

Das Licht einer Argand'schen Lampe fiel durch eine Oeffnung von 0^{mm},25 Durchmesser in horizontaler Richtung auf eine planconvexe Crownglaslinse von 1^{m} Brennweite und 100^{mm} Durchmesser. Die Strahlen durchdrangen dann

1) A. Toepler, Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode. Bonn 1864. 8°.

nahezu senkrecht gegen die Richtung des elektrischen Stromes die Kupfervitriollösung in dem Glastrog, der unmittelbar an der Crownglaslinse aufgestellt war, und entwarfen in etwa 3^{m} Entfernung hinter der Linse ein reales Bild der kleinen erleuchteten Oeffnung. Dieses Bild, welches 1 bis 2^{mm} Durchmesser hatte, wurde durch ein seitlich vorgeschobenes Diaphragma mit geradliniger verticaler Kante, das vor dem Ocular eines auf die Oeffnung der Glimmerplatte in der Kupfervitriollösung eingestellten astronomischen Fernrohrs stand, eben abgeblendet, so jedoch, dafs noch ein geringer Theil der Lichtstrahlen in das Fernrohr gelangen konnte. Beim Schliefsen der Kette sah man von der Oeffnung der Glimmerplatte in der Kupfervitriollösung wolkenförmige Schlieren ausgehen nach beiden Seiten der Glimmerplatte, ähnlich wie sie Toepler bei den Inductionsfunken in Luft beobachtet hat. Die Erscheinung war genau dieselbe bei verschiedener Richtung des elektrischen Stromes in der Lösung und rührte offenbar von der Erwärmung der Flüssigkeit in der engen Oeffnung durch den elektrischen Strom her. Obwohl das Fernrohr den ganzen Raum zwischen den Kupferelektroden übersah, war im Innern der Flüssigkeit, abgesehen von der beschriebenen Erscheinung, nichts Fremdartiges wahrzunehmen.

Erweiterte man die Oeffnung der Glimmerplatte, so hätte die hier ausgeschiedene Gasmenge, wenn sie von Wasserzersetzung herrührte, mit der Gröfse der Oeffnung zunehmen müssen, da die Stromintensität in der ganzen Leitung zunahm, so lange überhaupt noch die Stromdichtigkeit zur Wasserzersetzung in der Kupfervitriollösung genügte. Diese letztere Bedingung war aber erfüllt, wie der Versuch mit dem Kupferdraht als Kathode zeigte, und doch nahm die Gasentwicklung mit Erweiterung der Oeffnung ab, eben weil die Erwärmung geringer war.

Die ganze Erscheinung beruhte hiernach also nicht auf einer auswählenden Eigenschaft des elektrischen Stromes, sondern auf rein secundärer chemischer Wirkung.

Ob dabei der abgeschiedene Wasserstoff von einer Zersetzung des Wassers, oder einer Spur Schwefelsäurehydrat, die in der Lösung noch vorhanden ist, herrührt, möchte überhaupt schwer zu entscheiden seyn. Wegen der aufserordentlich geringen specifischen Leitungsfähigkeit des Wassers möchte man sich der letzteren Ansicht zuneigen. Ein strenger Beweis wird jedoch schwer zu führen seyn.

Wurde in demselben Glastroge mit Glimmerblatt und kleiner Oeffnung in dem letzteren durch eine mit etwas Lackmustinctur versetzte Lösung von reinem Kochsalz oder schwefelsaurem Kali in Wasser der Strom derselben 77gliedrigen Grove'schen Säule mit Platinelektroden geleitet, so konnte ich ebenfalls nur an den Elektroden, nicht aber im Innern der Flüssigkeit oder in der Oeffnung der Glimmerplatte eine Aenderung der chemischen Beschaffenheit wahrnehmen. Natürlich entwickelten sich aber an der Anode und Kathode zahlreiche Blasen von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

In Gefäfsen, wo Wasser über eine concentrirte Lösung der erwähnten Salze gegossen war, wurde beim Durchleiten des Stroms eine Veränderung der Gränze von Wasser und Salzlösung wahrgenommen, wie denn auch schon Faraday[1]) eine Abscheidung von Magnesiahydrat an der Gränze von Wasser und einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia beim Durchleiten des Stromes gefunden hat.

§. 64.

Die in §. 55 aufgestellten Bedingungsgleichungen enthalten soviel unbekannte Gröfsen, dafs es meist höchst schwierig ist, diese näher zu bestimmen. Man wird nur in einigen besonders einfachen Fällen etwas über die Gröfsen C und ε sagen können.

Der einfachste Fall ist der eines durch Wärme geschmolzenen Salzes. Dann können in den Gleichungen die Summenzeichen und der Index r fortgelassen werden, und Gll. 21, 23, 24 und 16 geben

1) Faraday, *exp. res. I*, 495.

$$\varepsilon = -\varepsilon'$$

$$\frac{m}{a} = i$$

$$\lambda = p \,.\, \varepsilon\ (C + C')$$

$$\lambda = p \,.\, \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon}\ (C + C')$$

oder

$$\varepsilon = 2.$$

Diese Beziehung mufs gelten, so lange und so genau wie das Faraday'sche Gesetz gilt, also für jedes beliebige geschmolzene Salz, das durch den elektrischen Strom zersetzt wird, bei jeder beliebigen Temperatur. Die Elektricitätsmenge 2 ist dabei in denselben Einheiten wie die Stromintensität i gemessen, und diejenige Elektricitätsmenge $= 2$ gesetzt worden, welche von einem Elektrolyten, durch den sie hindurchströmt, ein Aequivalent zersetzt. Man hat also den Satz:

Wird irgend ein Salz in geschmolzenem Zustande durch den elektrischen Strom zersetzt, so ist auf dem Atomencomplex der das eine Theilmolecül bildet, eine freie Elektricitätsmenge $+2$, auf dem Atomencomplex der das andere Theilmolecül bildet, die freie Elektricitätsmenge -2 enthalten. Die Elektricitätsmenge $+2$ oder -2 ist gerade so grofs wie diejenige positive oder negative Elektricitätsmenge, welche durch den flüssigen Leiter in der einen oder anderen Richtung hindurchströmen mufs, um dieses eine Aequivalent Salz zu zersetzen.

Es ist diefs um so merkwürdiger, als es für eine grofse Reihe von Verbindungen gilt, bei denen die abgeschiedenen Theilmolecüle im Sinne der theoretischen Anschauungen der neueren Chemie ein oder mehrwerthig seyn können. Wegen der Schwierigkeit die directe Wirkung des elektrischen Stromes von der secundären der ausgeschiedenen Stoffe zu trennen, wird es für jetzt noch nicht sicher entschieden werden können, ob der elektrische Strom die Gesammtmolecüle, wie es meist der Fall zu seyn scheint, nur in Theilmolecüle von einer gleichen Anzahl Verwandtschaftseinheiten spaltet (Vergl. §. 55).

Die oben erwähnten Beziehungen werden nun nicht mehr gelten, wenn ein Salz in Wasser, Alkohol oder dergl. gelöst ist.

§. 65.

Die Gl. (24) des §. 55 giebt die Abhängigkeit der specifischen Leitungsfähigkeit einer Flüssigkeit von den Constanten $C, \varepsilon, p,$ etc. Da über diese Gröfsen so gut wie nichts bekannt ist, so können auch nur im Allgemeinen die über die Leitungsfähigkeit der Elektrolyten bekannten Thatsachen mit jenem Ausdruck verglichen werden.

Die Leitungsfähigkeit nimmt zu mit der Concentration der Salzlösung, mit p, und mit der Erwärmung, indem durch letztere die Constanten CC' gröfser, die Theilchen leichter verschiebbar werden. Wächst die Concentration zu sehr, so dafs dadurch CC' schneller abnehmen, als p zunimmt, so wird für eine bestimmte Concentration ein Maximum der Leitungsfähigkeit auftreten.

Alles diefs ist in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

So fand Hankel[1]), dafs gesättigte zähflüssige Salzlösungen sofort weit besser leiteten, wenn sie durch Erwärmen diese Zähflüssigkeit verloren. Später zeigte Wiedemann[2]) für verdünnte wäfsrige Lösungen von $CuSO_4$, $Cu2NO_3$, $AgNO_3$, H_2SO_4, KHO, NH_4NO_3, dafs der specifische Leitungswiderstand der Zähigkeit der Flüssigkeiten direct, ihrem Salzgehalt umgekehrt proportional ist.

Beetz[3]) hat sehr genau die Leitungsfähigkeit von Zinkvitriollösung untersucht, und gefunden, dafs bei allen Concentrationen mit steigender Temperatur die Leitungsfähigkeit zunimmt; am meisten in der Nähe von 0°, dann langsamer. Bei einer bestimmten Concentration tritt ein Maximum der Leitungsfähigkeit ein. Dasselbe fanden Schmidt[4])

1) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 263. 1846.
2) Pogg. Ann. Bd. 99. S. 231. 1856. Wiedemann, Galvanismus I, S. 425.
3) Pogg. Ann. Bd. 117, S. 17. 1862.
4) Pogg. Ann. Bd. 107, S. 556. 1859.

für Kochsalz, Paalzow [1]) und Kohlrausch und Nippoldt [2]) für Schwefelsäurehydrat in Wasser gelöst.

Gleichzeitig mit der Temperatur und Concentration werden aber auch die Gröfsen ε und ε' Veränderungen erleiden, da Wild [3]) gefunden hat, dafs sich die elektromotorischen Kräfte zwischen Salzlösungen mit der Concentration der Lösungen ändern.

Mit dem Lösungsmittel müssen sich ebenfalls alle Constanten jenes Ausdrucks (24) ändern, und so kann es nicht auffallen, wenn dasselbe Salz in Wasser gelöst, besser leitet als in absolutem Alkohol gelöst, und diese Lösung wieder besser, als eine Lösung in Amyl-Alkohol, wie es Hittorf [4]) gefunden, oder wenn Connel [5]) angiebt, dafs ätherische Lösungen gar nicht, und alkoholische Lösungen schlecht leiten, während eine wäfsrige Lösung desselben Salzes mit Leichtigkeit von einem elektrischen Strome zersetzt wird.

Es scheint sogar als ob mit dem Aggregatzustand jene Constanten sich änderten, da Hittorf [6]) beobachtete, dafs eine verdünnte wäfsrige Lösung von Chlorwasserstoffsäure von einem elektrischen Strom leicht zersetzt wird, während gasförmiges Chlorwasserstoff mit derselben Anzahl p von Aequivalenten in der Volumeneinheit die Elektricität einer Hydrokette nicht leitet.

Beiläufig bemerkt, würde diese Thatsache gar nicht, oder doch weit schwerer verständlich seyn, wenn man annehmen wollte, dafs die Theilmolecüle einer chemischen Verbindung fortwährend sich trennten und wieder vereinigten, und bei der elektrochemischen Zersetzung nur der Weg der freien Theilmolecüle vergröfsert würde (Vergl. §. 62).

Da durch die Gegenwart eines anderen Salzes in einer Lösung die Constanten $CC'\varepsilon\varepsilon'$ geändert werden müssen,

1) Berl. Monatsber. 1868. S. 490.
2) Pogg. Ann. Bd. 138, S. 385. 1869.
3) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 384. 1858.
4) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 550, 552 und 553. 1859.
5) *Phil. Mag. XVII, p.* 353. 1841.
6) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 585. 1859.

so lassen die Formeln voraussehen, dafs die Leitungsfähigkeit von Salzgemischen in keiner einfachen Beziehung zu der Leitungsfähigkeit der reinen Lösung eines Salzes stehen wird, wie dieſs in der That die Versuche von Paalzow [1]) zeigen.

§. 66.

Die Gll. 17 und 27 des §. 55 zeigen, dafs sowohl die Mengen der an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe, als auch das Verhältnifs dieser Mengen, wenn mehrere in derselben Flüssigkeit enthaltene chemische Verbindungen gleichzeitig zersetzt werden, unabhängig von der Stromdichtigkeit seyn müssen, und dieser Schlufs wird durch die Versuche bestätigt.

Die Theorie führt hierzu, ohne die Kenntnifs des Faraday'schen Gesetzes vorauszusetzen, und alle Versuche, die das letztere beweisen, beweisen gleichzeitig jenen Schlufs, da das Faraday'sche Gesetz unabhängig von der Stromdichtigkeit gilt. Es ist übrigens dieses Gesetz durch vielfache Messungen von Faraday [2]), Buff [3]), Soret [4]), Hittorf [5]) u. A. bewiesen. Ich selbst habe mich davon durch Versuche mit wäfsrigen Kupfervitriollösungen überzeugt, die bei verschiedener Concentration und sehr verschiedener Stromdichtigkeit bis auf 0,8 Proc. genau das Gesetz bestätigen.

Was das Verhältnifs der gleichzeitig zersetzten Salzmengen betrifft, so fand Hittorf [6]), dafs bei einer wäfsrigen Lösung von Jodkalium und Chlorkalium, das Verhält-

1) Berl. Monatsb. 1868, S. 490.
2) Faraday, *exp. res.* 387 *sqq.*
3) Liebig's Ann. 85. 1853. S. 1. Ib. 96. S. 269. 1855. Ib. 110. S. 284. 1855.
4) *Ann. d. chim.* (3) 42. *p.* 257. 1854.
5) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 177. 1853. Ib. Bd. 98, S. 1. 1856. Ib. Bd. 103, S. 1. 1858. Ib. Bd. 106, S. 337 und 518. 1859.
6) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 50. 1858.

nifs der Chlor- und Jodmengen nicht geändert wurde, wenn ein elektrischer Strom längere Zeit durch die Flüssigkeit geleitet ward und die Stromdichtigkeit im Verhältnifs von 1 : 3 oder 1 : 4 schwankte.

Der Strom schied aus einer Flüssigkeit, die eine gleiche Anzahl Aequivalente Jodkalium und Chlorkalium enthielt, auch eine gleiche Anzahl Aequivalente Jod und Chlor ab; in einer wäfsrigen Lösung von 3,157 Aeq. K Cl und 1 Aeq. KJ wurden von demselben Strom 3,157 Aeq. Cl auf 1 Aeq. J zersetzt. Darnach scheinen die partiellen Leitungsfähigkeiten des K Cl und KJ in derselben Lösung im Verhältnifs der Aequivalentenzahl $\frac{p_1}{p_2}$ zu stehen, die in der Volumeneinheit der Lösung enthalten ist, und es wäre

$$C_1 \varepsilon_1 - C'_1 \varepsilon'_1 = C_2 \varepsilon_2 - C'_2 \varepsilon'_2 .$$

Da jedoch alle in dieser Gl. enthaltene Constanten mit der Natur sämmtlicher in der Flüssigkeit enthaltenen Stoffe sich ändern können, so folgt daraus noch nicht, wie Hittorf vermuthet, dafs der Widerstand einer Lösung von KJ gleich dem Widerstand einer Lösung von KCl ist, wenn beide dieselbe Anzahl Aequivalente in demselben Volumen enthalten, obwohl andere Versuche diese Beziehung wahrscheinlich machen [1]). Aber darin stimmen die obigen Ausdrücke mit ihm überein, dafs der Widerstand der Elektrolyten in gar keiner Beziehung zur chemischen Verwandtschaft ihrer Ionen steht, sobald überhaupt eine Zersetzung der betreffenden chemischen Verbindung stattfindet.

Auch Buff [2]) erhielt in Uebereinstimmung mit obigen Ausdrücken aus einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bei verschiedener Stromdichtigkeit an der Anode ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff von nahezu gleicher Zusammensetzung.

1) Auffallend ist z. B. dafs unter ähnlichen Bedingungen H_2SO_4, HNO_3, HCl in Wasser gelöst nahezu dieselbe Leitungsfähigkeit zeigen, etwa 13000 Mal kleiner als Quecksilber (bei 20°), ferner ebenfalls $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ etwa 200000 Mal kleiner als Quecksilber usw.

2) Liebig's Ann. Bd. 105, S. 156. 1858.

§. 67.

Aus den Gll. 15 des §. 55 folgt, dafs in der Zeiteinheit eine verschiedene Anzahl von Theilmolecülen durch denselben Querschnitt zur Anode und Kathode geführt wird, welche proportional der Stromintensität und einer Constanten ist, die für verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Werthe hat, bei derselben Flüssigkeit aber unabhängig von dem Querschnitt des Flüssigkeitsfadens oder also unabhängig von der Stromdichtigkeit ist.

Es ist diefs in Uebereinstimmung mit der Erfahrung.

$\frac{M}{a}$ ist die Anzahl von Theilmolecülen, die zur Kathode, $\frac{M'}{a'}$ die Anzahl von Theilmolecülen, die zur Anode in der Zeiteinheit fortgeführt werden. Das Verhältnifs beider Gröfsen läfst sich angenähert durch chemische Analyse der Salzlösung um die Elektroden vor und nach dem Durchleiten des Stromes finden, sobald das elektrolysirte Salz (oder Säurehydrat, das hier ebenso wie früher mit in dem Ausdruck Salz einbegriffen seyn mag) in Wasser oder sonst einer Flüssigkeit gelöst ist.

Dabei wird freilich auf das Lösungsmittel des Salzes keine Rücksicht genommen, obwohl doch auf jedem Theilmolecüle dieses Lösungsmittels eine bestimmte Menge freier Elektricität angehäuft seyn wird. Ist die durch den Ausdruck 4 (§. 52) gegebene Kraft K grofs genug, um auch die Theilmolecüle dieses Lösungsmittels von einander zu trennen, so wird gleichzeitig mit dem gelösten Salze auch dies Lösungsmittel zersetzt werden, und es würde dadurch nur in dem Falle, dafs sich beide Theilmolecüle mit gleicher und entgegengesetzter Geschwindigkeit bewegten, dafs

$$C\varepsilon = -C'\varepsilon'$$

wäre, für die Molecüle des Lösungsmittels die Concentration der Flüssigkeit an allen Stellen dieselbe bleiben. Ist K nicht grofs genug, und die Summe der auf den Molecülen des Lösungsmittels angehäuften Elektricitätsmenge nicht 0, so findet ebenfalls eine Bewegung der Gesammt-

molecüle der Flüssigkeit zur Anode oder Kathode statt, gleichzeitig damit also auch eine Aenderung der durch die Gröfsen $\frac{M}{a}$ und $\frac{M'}{a'}$ hervorgebrachten Concentrationsunterschiede.

Ferner werden, sobald verschiedene Stellen der Flüssigkeit verschiedenes specifisches Gewicht haben, die Schwere und Diffusion die Concentration der verschiedenen Theile der Flüssigkeit ebenfalls ändern.

Bei einer grofsen Reihe von Lösungen von Salzen und Säurehydraten in Wasser und Alkohol haben Hittorf[1]), Wiedemann[2]) und Weiske[3]) die Zusammensetzung der Flüssigkeit in der Nähe der Elektroden vor und nach dem Durchleiten des elektrischen Stromes bestimmt und gleichzeitig mit Zugrundelegung des Faraday'schen elektrolytischen Gesetzes die Stromintensität durch die in einem Voltameter von demselben Strome abgeschiedene Menge Silber oder Kupfer.

Mit sehr wenigen Ausnahmen, auf die ich weiter unten zurückkommen werde, führte das Durchleiten des elektrischen Stromes eine Abnahme der Concentration der Lösung an beiden Elektroden herbei. Es gilt also die Beziehung $11a$ (§. 54)

$$M < m \qquad M' < m'$$

oder ε und ε' haben entgegengesetztes Vorzeichen, die beiden Theilmolecüle bewegen sich in dem elektrolysirten Flüssigkeitsfaden in entgegengesetzter Richtung.

Man findet in Wiedemann Galvanismus I. S. 356 bis 361 und S. 383 eine tabellarische Zusammenstellung der von den genannten Beobachtern erhaltenen Resultate. Nennt

1) Pogg. Ann. Bd. 89, S. 177 bis 211, 1853; ib. Bd. 98, S. 1 bis 33, 1856; ib. Bd. 103, S. 1 bis 56, 1858; ib. Bd. 106, S. 337 bis 411, S. 513 bis 586, 1859.

2) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 177 bis 215, 1856.

3) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 466 bis 486, 1858.

man die Aequivalentenzahl von Theilmolecülen, die auf 1 Aequivalent des im Voltameter abgeschiedenen Metalls sich anhäufen an der Kathode n, an der Anode n', so ergeben die Versuche in Uebereinstimmung mit den theoretischen Betrachtungen des §. 54

$$n + n' = 1$$

und n und n' unabhängig von der Stromdichtigkeit.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Resultate, wo n und n' die eben angeführte Bedeutung haben, P aber die Gewichtsmenge Wasser bezeichnet, die auf 1 Gewichtstheil Salz in der Lösung enthalten war.

Salz	Hittorf		Wiedemann	
	P	n'	P	n'
H_2SO_4	5,415	0,174	13,06	0,177
	23,36	0,177	21,12	0,163
$AgNO_3$	14,50	0,525	19,73	0,494
	49,44	0,526	52,58	0,507

Salz	Hittorf		Weiske	
	P	n'	P	n'
K Cl	3,837	0,502	8,24	0,517
	5,485	0,500	23,15	0,514
	97,87	0,508	52,73	0,518
Na Cl	3,472	0,648	9,85	0,686
	20,71	0,634	34,04	0,685
	104,76	0,628	117,7	0,680

Salz	Hittorf		Wiedemann	
	P	n	P	n
$CuSO_4$	18,08	0,325	26,37	0,333
	39,67	0,355	32,07	0,323
	76,88	0,349	44,19	0,363

Salz	Hittorf		Weiske	
	P	n'	P	n'
$CaCl_2$	3,95	0,727	10,21	0,689
	20,92	0,683	26,40	0,688
	138,26	0,673	80,83	0,692
$BaCl_2$	8,39	0,642	11,81	0,531
	79,6	0,616	22,79	0,528
	126,5	0,614	185,6	0,533

Trotz der so verschiedenen Umstände, unter denen die verschiedenen Beobachter mit verschiedenen Apparaten ihre Versuche angestellt haben, ergeben sich doch nahe dieselben Werthe von n. Ja man kann wohl wegen der oben besprochenen störenden Einflüsse gar keine gröfsere Uebereinstimmung erwarten, und angenähert

$$\frac{n}{n'} = \frac{n}{1-n} = \frac{\frac{M}{a}}{\frac{M'}{a'}} = \frac{C\varepsilon}{C'\varepsilon'}$$

setzen. In den meisten Fällen ist n von $\frac{1}{2}$ verschieden, und die Theilmolecüle bewegen sich dann, wie aus den Gll. 7 und 17 unmittelbar folgt, mit verschiedener Geschwindigkeit zu den Elektroden.

§. 68.

Bei einigen Salzlösungen und zwar den concentrirten Lösungen von J_2Cd, Cl_2Cd, Cl_2Zn, J_2Zn in Wasser oder verdünnteren Lösungen derselben Salze in absolutem Alkohol und J_2Cd in Amyl Alkohol beobachtete Hittorf[1]) eine Zunahme der Concentration an der Anode, und diefs liefs mich vermuthen, dafs hier der durch den Ausdruck (11 *b* §. 54) gegebene Fall vorläge, dafs ε und ε' dasselbe, und zwar ein negatives Vorzeichen hätten.

Hittorf selbst nimmt an, dafs die Theilmolecüle durch den elektrischen Strom immer nach entgegengesetzten Richtungen getrieben werden, und sucht die Uebereinstimmung mit den im vorigen Paragraphen besprochenen Erscheinungen dadurch herzustellen, dafs er in den concentrirten Lösungen der erwähnten Salze Doppelsalze annimmt, welche aus zwei oder mehr Aequivalenten des betreffenden Salzes z. B. J_2Cd bestehen, und sich gegen den elektrischen Strom wie die aus zwei verschiedenen Metallen constituirten Doppelsalze verhalten sollen. Wie der elektrische Strom wäfsrige Lösungen von Einfach Quecksilber Chlorid-Chlorkalium in $(Cl_2Hg + Cl_2)2K$ oder von Jodcadmium-Jodkalium in

1) Pogg. Ann. Bd. 106. 1859. S. 542 bis 555.

$(J_2Cd + J_2)\,2K$ spalte, wo immer der zur Anode wandernde Molecülencomplex eingeklammert ist, so solle auch Jodcadmium auf analoge Weise in $(J_2Cd + J_2)\,Cd$ oder unter Umständen in $(2J_2Cd + J_2)\,Cd$ oder $(3J_2Cd + J_2)\,Cd$ gespalten werden. Die Deutung, dafs Cadmium und Jod, beide zur Anode durch den elektrischen Strom getrieben werden, sey offenbar zurückzuweisen [1]).

Nach den in dieser Mittheilung entwickelten theoretischen Ansichten scheint mir diefs nun durchaus nicht nöthig, und die Hypothese, ε und ε' seyen beide negativ, nicht gewagter als die Annahme solcher Doppelsalze. Es fragt sich nur, ob die aus jener Hypothese abgeleiteten Schlüsse auf Widersprüche mit Thatsachen führen.

Nehme ich als Beispiel jener Haloidsalzlösungen eine alkoholische Jodcadmiumlösung, so sind, wenn die Theilmolecüle des Salzes negativ elektrisch sind, die Gesammtmolecüle des Alkohols nach Gl. 21 (§. 55) positiv elektrisch, werden also zur Kathode hingeführt, und beschleunigen dadurch die Concentrationszunahme der Jod-Cadmiumlösung, soweit sie von der selbstständigen Wanderung der Jod- und Cadmiummolecüle zur Anode herrührt. Dasselbe findet statt, wenn der Alkohol selbst zersetzt, seine Theilmolecüle getrennt werden, mögen diese gleich oder entgegengesetzt elektrisch seyn.

Freilich können bei dieser Auffassung der Elektrolyse einer solcher Salzlösung Bedenken aufsteigen, ob für sie dieselben Gesetze gelten, wie für jene gröfsere Classe von Elektrolyten, bei der ε und ε' verschiedene Vorzeichen haben. Aber selbst dann würden die mir bekannten Versuche nichts enthalten, was gegen die Möglichkeit dieser Annahme und die oben (§. 52 bis 55) aufgestellte Theorie spräche.

Das Faraday'sche Gesetz selbst hat für jene Haloidsalze dieselbe Gültigkeit, wie für die andere Klasse von Elektrolyten, wie die vielen und ausführlichen Untersuchungen von Hittorf zeigen, der immer fand, dafs derselbe

1) Hittorf, Pogg. Ann. Bd. 106, S. 545. 1859.

galvanische Strom im Silber-Voltameter und in der elektrolysirten Lösung des betreffenden Haloidsalzes äquivalente Mengen Metall abschied.

Eine zweite Frage ist, ob an den Elektroden während der Elektrolyse nicht freie Elektricität auftritt. Bemerken mufs ich dabei, dafs auch für die andere gröfsere Klasse von Elektrolyten diese Frage noch nicht so fest entschieden ist, wie es bei ihrer Wichtigkeit wünschenswerth wäre.

Es sind oben (§. 57 bis 61) Versuche von Kohlrausch und mir über die gleiche Spannung der freien Elektricität an den Polen einer offenen oder durch Elektrolyte geschlossenen Kette angeführt worden. Die Unterschiede zwischen beiden Polen sind durchaus nicht genügend erklärt, und es ist mir öfter der Gedanke gekommen, ob nicht die elektrolytische Thätigkeit der Kette selbst diese Unterschiede bedingen könnte. Gegen eine solche Annahme spricht, dafs bald der positive, bald der negative Pol überwiegt.

Die folgenden Versuche sollten feststellen, ob sich, wenn eine alkoholische Jodcadmiumlösung elektrolysirt wurde, gröfsere Unterschiede als bei den früheren Versuchen zeigten.

Zu dem Ende wurde ein Glastrog von 160^{mm} Länge und 27^{mm},5 Breite bis zur Höhe von 23^{mm} mit einer Lösung gefüllt, die auf 1 Gew. Theil krystallisirtes Jodcadmium 0,967 Theile absoluten Alkohol enthielt, und ein spec. Gewicht von 1,432 hatte. Der elektrische Strom einer 17gliedrigen Grove'schen Säule,. die mit den in §. 57 angegebenen Vorsichtsmafsregeln gefüllt auf einem Harzkuchen stand, wurde durch amalgamirte Platten von Cadmium, die parallel den kleineren Seitenwänden des Troges verschoben werden konnten, in die Flüssigkeit ein- und ausgeleitet. Die freie Elektricität der Pole der Kette wurde in der oben (§. 57) angegebenen Weise durch ein Kohlrausch-Dellmann'sches Elektrometer, jedoch ohne Condensator bestimmt, während ein Pol zur Erde abgeleitet, der andere mit dem Elektrometer verbunden war. Es wurde bei offener Kette, oder wenn dieselbe durch eine Flüssigkeitssäule von der Länge l geschlossen war, die in dem Elektrometer

angesammelte Elektricitätsmenge $+e$ oder $-e$ bestimmt, je nachdem mit diesem der positive oder negative Pol der Kette verbunden war. In der folgenden Tabelle sind die Messungen zusammengestellt. Die Bezeichnung ist dieselbe wie in §. 57. Die erste Spalte enthält unter z die Zeit, welche seit dem Zusammensetzen der Kette verflossen war, als die betreffende Beobachtung gemacht wurde.

	Elektrometer.				
				Mittel	
Zeit	l	$+e$	$-e$	beob.	ber.
3^h	∞	5,237	—4,993	5,115	
„	160mm	4,957	—5,010	4,983	4,862
6^h	∞	5,39	—5,32	5,355	
„	160mm	5,04	—5,07	5,055	5,091
11^h	∞	5,29	—5,17	5,230	
„	160mm	4,91	—4,85	4,880	4,972
„	∞	5,27	—5,24	5,255	

$R = 50$ Q. E.

Beide Pole hatten dem Elektrometer nahezu dieselbe Quantität Elektricität mitgetheilt, mochte die Kette offen oder geschlossen seyn.

Eine ähnliche Reihe Messungen wurde mit dem Thomson'schen Quadrantelektrometer angestellt.

Der Strom einer 7gliedrigen Grove'schen Säule floſs durch eine alkoholische Jodcadmiumlösung in dem oben beschriebenen Glastrog. Die amalgamirten Cadmiumelektroden standen durch dünne Silberdrähte mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers in Verbindung. Bei verschiedenem Abstand der Elektroden wurden folgende Ablenkungen beobachtet.

Elektroden-Abstand	Elektrometer-Ablenkung.			
	$u - v$		Mittel	
w	$+e$	$-e$	beob.	ber.
∞	304	— 304	304	304
155mm	285,5	— 287,2	286,3	287,8
77	278	— 278	278	273,6
51	265,7	— 266,2	265,9	260,5

$R = 50$ Q. E. $\quad w(155^{mm}) = 900$ Q. E.

Die Quadrantenpaare des Elektrometers wurden ferner mit zwei Cadmiumdrähten verbunden, die an einem Glasstreifen in 34mm,2 Abstand von einander festgekittet waren. Die Drähte waren mit Ausnahme der äufsersten Spitze mit Paraffin überzogen. Hatten die den Strom ein- und ausleitenden Cadmiumplatten 155mm Entfernung von einander, so zeigte das Elektrometer folgende Ablenkungen.

Wollaston'sche Elektroden:

an der Oberfläche der Flüssigkeit	64sc.,8
in der Mitte der Flüssigkeit	62 ,25
berechnet	63 ,19.

Der Unterschied der beobachteten und berechneten Ablenkung erklärt sich aus den zufälligen Verschiedenheiten der Concentration der alkoholischen Lösung, ebenso wie die Schwankungen der Elektrometer-Ablenkung, wenn man die Wollaston'schen Elektroden parallel mit sich selbst verschob.

Ferner wurde aus Spiegelglasplatten mit Paraffin ein Trog von 320mm Länge, 3mm,6 Breite und 7mm,5 Höhe gekittet und mit alkoholischer Jodcadmiumlösung gefüllt. Der Strom einer 6gliedrigen Grove'schen Säule wurde durch einen Spiegelmultiplicator von passender Empfindlichkeit und mit amalgamirten Cadmiumplatten durch die alkoholische Jodcadmiumlösung geleitet, die mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers durch dünne Silberdrähte verbunden waren. Der Widerstand der ganzen Flüssigkeit betrug etwa 2000 Q. E.

Die folgende Tabelle giebt die am Multiplicator gemessenen Stromintensitäten und die Elektrometerablenkungen, wenn die unter l angegebene Flüssigkeitsstrecke sich zwischen den Elektroden befand. Bei den Beobachtungen No. 5 bis 7 waren noch 79 Q. E. aufser den nothwendigen Zuleitungsdrähten zwischen Multiplicator und Kette eingeschaltet.

No.	l	Multiplicator i		Mittel	Elektrometer $u - v$		Mittel
1	∞				252	—247	249,5
2	320mm	107,2	105,7	106,4	248	—246	247
3	160	210,8	209,7	210,2	249	—246	247,5
4	90	377	376,9	377	249	—246	247,5
5	320	102,5	101,8	102,1	248,5	—245	246,7
6	160	211,9	211,8	211,8	248,7	—244	246,3
7	90	372,2	370,2	371,2	246	—245	245,5

Das Elektrometer zeigte nahezu dieselbe Ablenkung bei verschiedener Länge der eingeschalteten Flüssigkeitsstrecke, wie es nach der Gl. 4 §. 60 zu erwarten war.

Wurden mit Paraffin bekleidete Wollaston'sche Elektroden aus Cadmiumdraht in 35mm Abstand von einander in die alkoholische Jodcadmiumlösung getaucht und mit den Quadrantenpaaren des Elektrometers verbunden, so betrug die Ablenkung desselben 26sc.,75 während die Cadmiumplatten an den Enden der 320mm langen Flüssigkeitssäule 243sc. Elektrometer-Ablenkung gaben. Die Elektrometer-Ablenkung blieb dieselbe, mochten die Wollaston'schen Elektroden am Rande, in der Mitte oder an der Seite der Flüssigkeitssäule angebracht seyn, und stimmte dieselbe mit dem theoretisch berechneten Werthe 26sc.,8 fast vollkommen überein.

Alle diese Versuche zeigen, dafs eine alkoholische Jodcadmiumlösung, soweit die Genauigkeit der benutzten Beobachtungsmethoden reicht, in Bezug auf Vertheilung der freien Elektricität, wenn ein constanter elektrischer Strom durch die Flüssigkeit fliefst, sich ebenso wie Widerstände gleicher

Gröfse aus Metall oder gewöhnlichen elektrolytisch leitenden Flüssigkeiten (wäfsrige Kupfervitriollösung) verhält.

§. 69.

Es fragte sich ferner, ob der Strom in der Jodcadmiumlösung und dem metallischen Theile der Leitung gleiche Intensität hatte.

Zu dem Ende wurde ein gerades Glasrohr von 20^{mm} Durchmesser an beiden Enden durch Korke geschlossen und mit der alkoholischen Jodcadmiumlösung gefüllt. Zwei amalgamirte kreisförmige Cadmiumplatten waren an Kupferdrähte gelöthet, welche luftdicht durch die Korke nach aufsen führten. In der Axe der Röhre war ein hohler Glasfaden von $0^{mm},7$ äufserem und $0^{mm},3$ innerem Durchmesser ausgespannt, der mit Quecksilber gefüllt war, und durch passende Oeffnungen der Cadmiumplatten und Korke nach aufsen führte. Eine kleine Glasröhre in dem einen Kork erlaubte den Apparat, ohne ihn sonst auseinander zu nehmen, mit Flüssigkeit zu füllen.

Der elektrische Strom flofs von der einen Cadmium-Elektrode durch eine Flüssigkeitssäule von 200^{mm} Länge zur anderen Elektrode, und dann unmittelbar in der Axe der Röhre durch den Quecksilberfaden zurück. Ein solcher Stromleiter durfte keine ablenkende Wirkung auf eine Magnetnadel ausüben, wenn die Stromintensität im Elektrolyten und dem Metalldraht in der Röhrenaxe gleich grofs war. Die so vorgerichtete Röhre wurde auf einem kleinen Schlitten, parallel dem magnetischen Meridian, unter 45^0 gegen den Horizont geneigt, aufgestellt und mit dem Schlitten ihre Mitte möglichst nahe an einen magnetischen Stahlspiegel geschoben, der in einer dicken Kupferhülse an einem Coconfaden aufgehängt und dessen Schwingungsdauer durch einen sogenannten Berichtigungsstab auf 19″ gebracht worden war. Durchflofs der elektrische Strom einer 20gliedrigen Grove'schen Säule nur die Flüssigkeit im Glasrohr, so wurde der mit Fernrohr und Scala beobachtete magnetische Spiegel um $330^{sc.}$ abgelenkt; durchflofs der Strom

Flüssigkeitssäule und Quecksilberfaden gleichzeitig in entgegengesetzter Richtung, so betrug die Ablenkung 3 bis $5^{sec.}$ im Sinne des elektrischen Stromes im Quecksilberfaden. Eine genaue Bestimmung war im letzteren Falle nicht möglich, da bei der grofsen Empfindlichkeit der Spiegel auch ohne Strom fortwährend seine Stellung änderte.

Beiläufig bemerkt war der Strom wegen des grofsen Widerstandes der Flüssigkeit aufserordentlich schwach und betrug ungefähr 0,0000351 elektromagnetische Einheiten.

Wurde derselbe Apparat statt mit alkoholischer Jodcadmiumlösung mit concentrirter wäfsriger Kupfervitriollösung (spec. Gew. = 1,166) gefüllt, und der Strom eines Grove'schen Elementes hindurchgeleitet, so erfolgte, da der Widerstand jetzt fast 16 Mal kleiner als bei der Jodcadmiumlösung war, eine Ablenkung von $260^{sec.}$. Ging der Strom gleichzeitig durch die Kupfervitriollösung und den Quecksilberfaden in entgegengesetzter Richtung, so überwog wieder der Strom in letzterem ein wenig und brachte eine Ablenkung von $5^{sec.}$ hervor.

Diese geringe Ablenkung rührte wohl daher, dafs der Glasfaden mit Quecksilber nicht genau in der Axe der Röhre ausgespannt war, und es folgt daraus, dafs, bis auf 1 Proc. wenigstens, die Stromintensität in Metallen und Elektrolyten gleich grofs ist. Zu demselben Resultat ist auch Kohlrausch [1]) bei verdünnter Schwefelsäure und wäfsriger Kupfervitriollösung, freilich auf etwas umständlicherem Wege gelangt (Vergl. §. 60), sowie Buff [2]) mit einer der beschriebenen sehr ähnlichen Methode.

Berlin im Juli 1871.

1) Pogg. Ann. Bd. 97, S. 402 und 597. 1856.
2) Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1856, S. 241.

II. *Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen, zunächst des Tantalits, Columbits und Pyrochlors;* von *C. Rammelsberg.*

(Schluſs von S. 81.)

II. Pyrochlor.

Verfolgt man die Geschichte des Pyrochlors seit seinem Bekanntwerden, so stöſst man auf groſse Verschiedenheiten in den Resultaten der chemischen Untersuchung, scheinbar selbst auf Widersprüche, was durchaus nicht befremden kann, wenn man erwägt, daſs das Mineral nicht nur ein sehr seltenes ist, sondern auch hinsichtlich seiner Analyse groſse Schwierigkeiten darbietet. Man konnte selbst auf die Vermuthung kommen, daſs hier verschiedene Substanzen bisher mit *einem* Namen bezeichnet wurden.

Nach Wöhler's Mittheilung wurde das Mineral zuerst von Tank in dem Zirkonsyenit bei Fredriksvärn bemerkt, dann von Berzelius, Brongniart und Wöhler auch bei Laurvig gefunden. Berzelius gab ihm den Namen, weil es beim Glühen gelb wird. Die kleinen röthlichbraunen Krystalle hat G. Rose als reguläre Oktaëder erkannt.

Den P. von *Fredriksvärn* hat Wöhler im Jahre 1826 untersucht [1]). Er erkannte ihn als ein *Titanat* von Calcium, Cer, Uran, Eisen und Mangan mit 4,2 Proc. Wasser und einem nicht unbeträchtlichen Fluorgehalt. Wöhler hatte das Mineral durch Schwefelsäure zersetzt, und da die abgeschiedene Metallsäure, welche die Reactionen der Titansäure zeigte, sich in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali vollständig auflöste, so war keine Kieselsäure vorhanden; da die Schmelze ferner beim Behandeln mit Wasser ein weiſses Pulver zurückliefs, *welches in Chlorwasserstoffsäure vollkommen auflöslich war*, so sah Wöhler hierin

1) Pogg. Ann. 7. 417.

den Beweis, dafs keine Tantalsäure in der Titansäure enthalten seyn konnte. Und weil die Flüssigkeit nach dem Kochen von schwefelsaurem Kali zwar gefällt wurde, der Niederschlag aber in Kali sich auflöste, so wurde ihm hierdurch die Abwesenheit der Zirkonsäure in hohem Grade wahrscheinlich.

Später wurde der Pyrochlor in der Gegend von *Miask* im Ilmengebirge gefunden, anfangs für Spinell gehalten, dann von Berzelius und von G. Rose fast gleichzeitig erkannt. Wöhler gab im Jahre 1833 die vorläufige Notiz [1]), er habe in demselben 5 Proc. *Thonerde* gefunden. Erst sechs Jahre später folgte die ausführliche Analyse [2]). Bei dieser Gelegenheit machte Wöhler die Erfahrung, dafs die Säure des norwegischen Pyrochlors neben Titansäure eine überwiegende Menge *Tantalsäure* enthält, was sich durch die Bildung eines festen Chlorids zu erkennen gab, als die Säure mit Kohle in Chlor erhitzt wurde. Die zuvor unbekannte Thatsache, dafs schwefelsäurehaltige Tantalsäure [3]) sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst, war der Grund des früheren Irrthums gewesen. Es verdient zugleich hervorgehoben zu werden, dafs Wöhler schon damals die Bildung eines gelben schmelzbaren und eines weifsen unschmelzbaren Chlorids aus der Tantalsäure bemerkte, deren Natur später in H. Rose's Arbeiten bekanntlich ihre Deutung fand.

Was nun den P. von Miask betrifft, so zeigte er sich von dem norwegischen in gewisser Hinsicht verschieden. Er ist schwerer als dieser (V. G. = 4,32 nach G. Rose), enthält kein Uran und nur 1,1 Proc. Wasser. Der Fluorgehalt wurde annähernd zur 3,23 Proc. bestimmt. Wöhler fand 67,37 Proc. Metallsäuren, und bemerkt, es seyen höchstens einige Procent Titansäure in dieser Tantalsäure enthalten.

Gleichzeitig gab Wöhler die Analyse des P. von *Lövön bei Brevig* in Norwegen, dem Fundort des Thorits.

1) A. a. O. 27, 80.
2) Ebend. 48, 83.
3) Eigentlich Niobsäure, wie aber erst später sich fand

Das V. G. = 3,802, also geringer als bei den anderen, ist vielleicht nicht genau. Aber auf diese Abänderung pafst der Name des Minerals nicht, denn der P. von Brevig verändert beim Glühen seine Farbe nicht, zeigt auch keine Lichterscheinung, verliert aber 7 Proc. Wasser. Die Analysen sind hier nicht vollständig, das Natrium wurde nicht bestimmt; er enthält Uran, gleich dem von Fredriksvärn, und was Thorium und die Säuren betrifft, so gleicht er dem P. von Miask.

Im Jahre 1844 publicirte Hermann [1]) eine neue Analyse des P. von Miask. Er fand keine *Thorerde*, und deutet an, das Verhalten einer Auflösung von Cersulfat beim Erhitzen könne leicht zu einer Täuschung Anlafs geben. Diefs veranlafste Wöhler [2]) zu neuen Versuchen, welche die älteren vollkommen bestätigten. Die metallischen Säuren, deren Menge nach Hermann 64,48 Proc. beträgt, bestehen auch nach ihm aus Tantalsäure und (2,23 Proc.) Titansäure, über deren Trennung in der Abhandlung nichts gesagt ist. Dagegen findet Hermann 5,57 Proc. *Zirkonsäure*, welche neben den Ceroxyden durch schwefelsaures Kali gefällt wurde; was Wasser aus dem Niederschlage nicht auflöste, hat Hermann als basisches Zirkonsulfat betrachtet, ohne anderweitige Beweise mitzutheilen.

Als H. Rose im Jahre 1847 [3]) die von Wöhler dargestellte Metallsäure des Pyrochlors näher prüfte, ergab sich, dafs es nicht Tantalsäure, sondern *Niobsäure* war.

In einer späteren Abhandlung [4]) kam Hermann auf die Zusammensetzung des P. von Miask zurück, und theilte eine neue Analyse mit, welche von der früheren sehr wesentlich abweicht. Von Zirkonsäure ist hier keine Rede mehr, auch Thorerde wurde nicht gefunden, dagegen dreimal so viel

1) J. f. pr. Ch. 31, 94.
2) Ann. Ch. Pharm. 61, 264.
3) Diese Ann. 72, 475.
4) J. f. pr. Chemie 50, 185 (1850).

Cer und Lanthan wie früher. Die 60,8 Proc. Metallsäure, welche nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Ausziehen mit warmem Wasser zurückblieben, nennt Hermann jetzt Niobsäure, obwohl offenbar ein Theil der Titansäure darin enthalten seyn mufste. Ferner giebt er an, dafs beim Erhitzen des Minerals mit Schwefelsäure sich eine beträchtliche Menge Kieselfluorwasserstoffsäure entwickelt habe, aber vergeblich sucht man die Kieselsäure unter den Bestandtheilen in der procentischen Zusammenstellung der Zahlen.

Im Jahre 1856 erklärte Hermann [1]), die 60,83 Proc. Metallsäure des P. habe er in 46,15 niobige Säure und 14,68 Niobsäure zerlegt.

Endlich hat Hermann im Jahre 1869 denselben P. zum dritten Mal untersucht [2]), und die Analyse steht wieder in einem seltsamen Gegensatz zu den früheren, denn hier findet sich die früher geläugnete Thorerde (fast 9 Proc.), während die Menge der Ceroxyde wieder viel geringer ist. Die 61,8 Metallsäure werden hier als 48,15 ilmenige S. und 13,65 niobige S. bezeichnet. Die *Titansäure* betrachtet Hermann als eine Verunreinigung (!).

Schliefslich ist anzuführen, dafs der P. von *Brevig*, welchen Wöhler untersucht hatte, im J. 1861 von Chydenius analysirt wurde [3]), allein es fehlt die Trennung der Metallsäuren und überhaupt ist ein Verlust von mehr als 4 pCt. vorhanden.

Auch in Nordamerika, bei Chesterfield, Massachusets, kommt der Pyrochlor vor, denn das von Shepard und später von Hayes [4]) als »Mikrolith« untersuchte Mineral ist gewifs nichts anderes, wenn auch die Genannten nicht

1) A. a. O. 68, 96.

2) A. a. O. 95, 108.

3) Diese Ann. 119, 63 (aus dem schwedischen Original von mir übersetzt).

4) Von Hayes rühren auch zwei offenbar ganz unrichtige Analysen des P. von Fredriksvärn her.

im Stande waren, ein richtiges Bild von der Natur und Menge seiner Bestandtheile zu geben.

Die hier gegebene historische Uebersicht führt zu der Ueberzeugung, dafs Wöhler's Arbeiten allein eine Grundlage für die Kenntnifs des Pyrochlors enthalten, und dafs sich folgende Fragen daran knüpfen:

Ist die zur Tantalgruppe gehörige Säure eine einzige, und, wenn diefs der Fall ist, ist sie mit der Niobsäure identisch?

In welchem Verhältnifs steht ihre Menge zu derjenigen der Titansäure?

Zeigen die Pyrochlore vom Ilmengebirge und aus Norwegen wesentliche Unterschiede betreffs der übrigen Bestandtheile? Sind Thorium und Zirkonium bisweilen vorhanden, bisweilen nicht? Ist Wasser ein Bestandtheil des Minerals?

Die Seltenheit des Materials wird wohl noch für lange Zeit der Lösung aller dieser Fragen hinderlich seyn. Dennoch habe ich versucht, die Hauptpunkte aufzuklären, und die drei genannten Hauptvorkommen: Miask, Brevig und Fredriksvärn, näher zu prüfen.

I. Pyrochlor von Miask.

Zusammenstellung der bisherigen Analysen.

	Wöhler	Hermann			
		1.	2.	3.	
Niobsäure	67,37	62,25	Niobige Säure 46,15	Ilmenige Säure	48,15
Titansäure		2,23	14,68	Niobige Säure	13,65
Zirkonsäure	—	5,57	4,90		3,23
Thorsäure		—	—		—
Ceroxydul	13,15	3,32	—		8,88
Lanthanoxyd		2,00	15,23		6,20
Yttererde	0,81	0,70	0,94		—
Kalk	10,98	13,54	9,80		11,97
Eisenoxydul (Mn)	1,42	5,68	2,23		1,54
Magnesia	—	—	1,46		—
Natron	5,29	3,72	3,62		2,69
Kali	—	—	0,65		0,54
Fluor	3,23	nicht best.	2,21		2,21
Wasser	1,16	0,50	—		—
	103,41	99,51	101,87		99,06

Das V. G. des Pyrochlors von Miask fand ich bei zwei Versuchen

4,350 und 4,367.

G. Rose hat 4,320, Hermann 4,203 und 4,280 angegeben.

Das gepulverte Mineral wurde entweder durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt. Durch Behandlung mit kaltem Wasser schied sich der gröfste Theil der Metallsäure ab, und durch Kochen des Filtrats der Rest der Titansäure. Die weitere Arbeit betraf: *A.* Die Untersuchung der Metallsäuren und *B.* diejenige des Filtrats von der Titansäure.

A. Sie wurden mit saurem Fluorkalium zusammengeschmolzen und unter Zusatz von Fluorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst; hierbei mufste jeder Rückhalt an Ca, Ce. Th in Form unlöslicher Fluorüre sich zu erkennen geben. Die klare Flüssigkeit wurde nun fractionirt verdunstet. Es liefs sich hierbei niemals eine Abscheidung des sehr kenntlichen schwerlöslichen Kalium-Tantalfluorids beobachten, so dafs die Abwesenheit der Tantalsäure als sicher gelten darf. Erst bei stärkerer Concentration erschienen die silberglänzenden Schuppen des Kalium-Titanfluorids und später die nadelförmigen Krystalle des Kalium-Nioboxyfluorids. Ein Vergleich derselben mit solchen, welche aus Tantaliten und Columbiten dargestellt waren, ergab gleiche Form beider; wurden sie mit Schwefelsäure erhitzt, so verhielt sich die beim Behandeln mit Wasser zurückbleibende Säure gerade so wie diejenige aus dem Kalium-Nioboxyfluorid der Tantalite und Columbite, so dafs man behaupten darf, der Pyrochlor enthält nur *eine* Säure aus dieser Gruppe, nämlich Niobsäure.

Da die Doppelfluoride von Titan und Niob sich durch Krystallisiren natürlich nur annähernd trennen lassen, bei ihrer Isomorphie überhaupt nicht auf Reinheit jedes einzelnen zu rechnen ist, so handelt es sich um eine schärfere Bestimmung der relativen Menge beider Säuren. Ma-

rignac hat sie in chlorwasserstoffsaurer Auflösung mit Zink digerirt, und nachdem die Titanverbindung reducirt war, durch übermangansaures Kali den Sauerstoff bestimmt. Neben dieser Methode, die auch beim Euxenit befolgt wurde, habe ich im vorliegenden Fall die Lösung der beiden Doppelfluorüre in der Säure mit einer gewogenen Menge Kupfer gekocht, nachdem dieſs Verfahren an gewogenen Mengen der beiden Salze geprüft worden war. Der Gewichtsverlust des Kupfers ergab durch Rechnung den Titangehalt.

B. Die schwefelsaure Auflösung wurde mit Ammoniak gefällt, und im Filtrat Kalk, Magnesia und, falls das Mineral durch Schwefelsäure zersetzt worden war, auch das Natron bestimmt. Den Ammoniakniederschlag löste man in Schwefelsäure auf, und behandelte die fast neutralisirte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali. Dadurch entstand ein Niederschlag von Kalidoppelsulfaten, der möglicherweise die drei Cermetalle, die Yttriummetalle, Zirkonium und Thorium enthalten konnte. Er wurde mit einer gesättigten Auflösung des Sulfats gewaschen, wodurch sich die Yttriumsalze lösen konnten, von denen indeſs später in dem Filtrat keine nachweisbare Menge sich finden lieſs. Um über die Gegenwart des Zirkoniums Aufschluſs zu erhalten, wurden die Doppelsulfate in der Wärme durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die mit Ammoniak versetzte aber noch saure verdünnte Flüssigkeit mit Oxalsäure gefällt. Es entstand ein Niederschlag, welcher die Cermetalle und Thorium enthalten muſste, denn oxalsaure Zirkonsäure ist in überschüssiger Oxalsäure löslich, allein das Filtrat enthielt keine durch Alkalien fällbare Erde, wodurch sich die Abwesenheit des Zirkoniums im P. ergiebt [1]).

Es muſs hierbei bemerkt werden, daſs beim Aufschlieſsen einer Substanz, welche die erwähnten Elemente enthält, mit saurem schwefelsaurem Kali, jene Doppelsulfate offenbar sich bilden, und es möglich wäre, daſs wenigstens

1) Dies ist bemerkenswerth, weil der P. oft von Zirkonkrystallen begleitet ist.

ein Theil von ihnen den Säuren des Niobs und Titans beigemengt bliebe. Allein dies ist kaum der Fall, sie lösen sich auf, denn bei Behandlung der rückständigen Säuren mit saurem Fluorkalium erhielt man eine in Wasser lösliche Masse, und höchstens blieb ein geringer Rückstand, der, von Neuem mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, sich gröfstentheils als Niobsäure zu erkennen gab, und ebensowenig schossen aus der Auflösung die so leicht kenntlichen Krystalle von Kalium-Zirkonfluorid an. Ein zweiter Beweis ist der, dafs man beim Aufschliefsen in jenem Fall nicht mehr Niob- und Titansäure erhält, als wenn man sich der Schwefelsäure allein bedient, in welchem Fall nur leichtlösliche Sulfate von Ce, Zr oder Th entstehen können.

Die Oxalate wurden geglüht, und es war die schwere Aufgabe, Ce (La, Di) von Th zu trennen. Wöhler hat dies versucht durch Kochen der schwefelsauren Auflösung, wodurch sich das in heifsem Wasser fast unlösliche Thoriumsulfat mit 1 bis 3 Mol. Wasser ausscheidet. Da indessen der Niederschlag beim Abkühlen sich wieder auflöst, da auch die Lösungen von Cer- und Lanthansulfat beim Erhitzen leicht wasserärmere Hydrate ausscheiden, so ist diese Methode sehr unsicher. Chydenius hat vorgeschlagen, die schwach saure Lösung mit unterschwefligsaurem Natron zu kochen, wodurch das Thoriumsalz gefällt wird. Ich habe mich nach dem Vorgange von Marignac dieser Methode bedient, obwohl sie auch nicht sonderlich genau ist. Allein es liefs sich doch mit Sicherheit darthun, dafs die Fällung von Thorium herrührte, und der Rest aus Cer (La, Di) bestand.

In der Flüssigkeit, welche von den Kali-Doppelsulfaten getrennt war, fanden sich nur kleine Mengen Eisen, Mangan, Magnesium, jedoch kein Uran.

Der *Glühverlust* des P. wurde = 0,70 Proc. gefunden. Das Mineral ist also wasserfrei.

Das *Fluor* ist der einzige Bestandtheil, welchen ich nicht

direct zu bestimmen vermochte. Bei der Berechnung ist Wöhler's Angabe benutzt worden.

Es folge hier das Resultat von drei sonst vollständigen Analysen und von einer unvollständigen:

	1.	2.	3.	4.
Niobsäure	53,60	52,90	53,07	
Titansäure	10,57	9,39	10,18	11,76
Thorsäure	7,79	15,01	7,34	
Ceroxydul (La, Di)	7,17		6,75	7,06
Kalk	13,17	13,38	15,54	14,75
Magnesia	0,33	0,18	0,24	0,14
Eisenoxydul (Mn)	2,01	1,42	2,10	
Natron	5,40	4,60	5,06	
Glühverlust				0,70

Mittel:

				Atg.	Quotient	
Nb^2O^5	53,19 =	Nb	37,31	94	40	
Ti O^2	10,47	Ti	6,28	48	13	15,8
Th O^2	7,56	Th	6,65	234	2,8	
Ce O	7,00	Ce	5,96	92	6,5	
Ca O	14,21	Ca	10,15	40	25,4	35,1
Mg O	0,22	Mg	0,13	24	0,6	
Fe O	1,84	Fe	1,43	56	2,6	
Na^2O	5,01	Na	3,71	23	16	

Die elektropositiven Elemente des P. sind also:

das einwerthige Na,
die zweiwerthigen Ce, Ca, Mg, Fe,
die vierwerthigen Ti, Th,
das fünfwerthige Nb,

und deren Atomverhältnifs:

I. $Na : \ddot{R} = 1 : 2{,}19$

II. $(Ti, Th) : Nb = 1 : 2{,}53$

III. $\ddot{R} : (Ti, Th, Nb) = 1 : 1{,}59.$

Es scheint, das Natrium sey als Fluornatrium vorhanden. Bei Wöhler entsprechen die Zahlen dieser Voraussetzung ganz genau, was ihn auch zu der Annahme von Fluornatrium bewog. In Hermann's letzter Analyse sind die Atome von Na(K) und Fl = 1 : 0,9, also ebenso. Die von mir gefundenen 3,71 Na erfordern demnach 3,06 Proc. Fluor.

A. Berechnung unter der Annahme

$$\text{I} = 1 : 2{,}25 = 4 : 9$$
$$\text{II} = 1 : 2{,}5 = 2 : 5$$
$$\text{III} = 1 : 1{,}44 = 9 : 14$$

oder

$$Na^4\,(Ca,\ Ce,\ Fe)^9\,(Ti,\ Th)^4\,Nb^{10}$$

woraus die Formel

$$\left\{\begin{array}{l} 5\,\ddot{R}\,Nb^2\,O^6 \\ 4\,\ddot{R}\,(Ti,\ Th)\,O^3 \\ 4\,Na\,Fl \end{array}\right\}$$

Wenn nun

$$Fe : Ce : Ca = 1 : 2 : 9$$
$$Th : Ti = 1 : 5$$

gesetzt wird, so giebt die Rechnung:

10 Nb	= 940	= Nb^2O^5	52,63	63,1	
$\frac{10}{3}$ Ti	= 160	TiO^2	10,47		
$\frac{2}{3}$ Th	= 156	ThO^2	6,97		
$\frac{3}{2}$ Ce	= 138	CeO	6,36		
$\frac{27}{4}$ Ca	= 270	CaO	14,85		
$\frac{3}{4}$ Fe	= 42	FeO	2,12		
4 Na	= 92	Na	3,61	= Na^2O	4,86
4 Fl	= 76	Fl	2,99		
42 O	= 672		100		
	2546.				

B. Nimmt man die Proportionen

$$\text{I} = 1 : 2{,}33 \quad \text{und} \quad \text{III} = 1 : 1{,}57 = 7 : 11,$$

so folgt (Ti, Th) : Nb = 3 : 8 = 1 : 266 (statt 1 : 2,5), und die Formel:

$$\left\{\begin{array}{l} 4\,R\,Nb^2\,O^6 \\ 3\,R\,(Ti,\ Th)\,O^3 \\ 3\,Na\,Fl \end{array}\right\}$$

8 Nb	= 752	= Nb^2O^5	53,79	63,83	
$\frac{5}{2}$ Ti	= 120	TiO^2	10,04		
$\frac{1}{2}$ Th	= 117	ThO^2	6,62		
$\frac{7}{6}$ Ce	= 107,33	CeO	6,32		
$\frac{21}{4}$ Ca	= 210	CaO	14,75		
$\frac{7}{12}$ Fe	= 32,67	FeO	2,11		
3 Na	= 69	Na	3,46	= Na^2O	5,38
3 Fl	= 57	Fl	2,86		
33 O	= 528		100		
	1993.				

C. Die Proportion I = 1 : 2,25 oder 1 : 2,33 zu nehmen, während 1 : 2,19 gefunden ist, erscheint etwas gezwungen gegen das nächste einfachste Verhältnifs 1 : 2. Ebenso ist die Annahme in III 1 : 1,44, selbst 1 : 1,57, den Thatsachen weniger entsprechend als 1 : 1,6. Wählt man aber 1 : 2 und 1 : 1,6, so folgt (Ti, Th) : Nb = 1 : 3 an Stelle von 1 : 2,5 = 2 : 5. Diese Correction dürfte aber unter allen die zunächst statthafte seyn, denn die analytischen Methoden lassen uns hier in einer gröfseren Unsicherheit, als hinsichtlich der Proportionen I und III.

Führt man die Berechnung auf dieser Grundlage durch, also dem Ausdruck

$$\left\{\begin{array}{l} 6\,R\,Nb^2\,O^6 \\ 4\,R\,(Ti,\ Th)\,O^3 \\ 5\,Na\,Fl \end{array}\right\}$$

entsprechend, im Uebrigen wie vorher, also

$$Th : Ti = 1 : 5$$

$$Fe : Ce : Ca = 1 : 2 : 9$$

so erhält man:

12 Nb	= 1128	= Nb^2O^5	55,03	64,16		
$\frac{10}{3}$ Ti	= 160	TiO^2	9,13			
$\frac{2}{3}$ Th	= 156	ThO^2	6,07			
$\frac{5}{2}$ Ce	= 153,33	CeO	6,16			
$\frac{15}{2}$ Ca	= 300	CaO	14,37			
$\frac{5}{6}$ Fe	= 46,66	FeO	2,05			
5 Na	= 115	Na	3,94	=	Na^2O	5,31
5 Fl	= 95	Fl	3,25			
48 O	= 768		100			
	2922.					

D. Das Verhältnifs der drei constituirenden Mol. von 5 : 4 : 4 in *A.*, sowie das von 4 : 3 : 3 in *B.* und von 6 : 4 : 5 in *C.*, streift so nahe an das einfache der Gleichheit, dafs man wohl versucht seyn könnte, auch diefs in Betracht zu ziehen. Für die Formel

$$\left\{\begin{array}{l} R\,Nb^2\,O^6 \\ R\,(Ti,\ Th)\,O^8 \\ Na\,Fl \end{array}\right\}$$

werden die drei Proportionen

I. $Na : \ddot{R} = 1 : 2$

II. $(Ti,\ Th) : Nb = 1 : 2$

III. $\ddot{R} : (Ti,\ Th,\ Nb) = 2 : 3.$

Diese Annahme führt zu folgenden Zahlen:

2 Nb	= 188	= Nb^2O^5	48,46	60,51		
$\frac{5}{6}$ Ti	= 40	TiO^2	12,05			
$\frac{1}{6}$ Th	= 39	ThO^3	8,02			
$\frac{1}{3}$ Ce	= 30,7	CeO	6,51			
$\frac{3}{2}$ Ca	= 60	CaO	15,20			
$\frac{1}{6}$ Fe	= 9,3	FeO	2,17			
Na	= 23	Na	4,16	=	Na^2O	5,60
Fl	= 19	Fl	3,43			
9 O	= 144		100			
	553.					

Dieser einfachere Ausdruck findet, wie man sieht, in den Analysen keine so gute Bestätigung als der zuerst gewählte.

Für die Entscheidung zu Gunsten einer der drei vorgeschlagenen Formeln ist die mit verhältnifsmäfsiger Genauigkeit bestimmbare Menge der beiden Metallsäuren und die des Kalkes von besonderem Gewicht.

Berechnet nach	$\left\{\begin{matrix}Nb^2O^5\\Ti\ \ O^2\end{matrix}\right\}$	CaO
A.	63,10	14,85
B.	63,83	14,75
C.	64,16	14,37
D.	60,51	15,20.
Gefunden:		
im Mittel	63,66	14,21
im Minimum	62,29	13,17
im Maximum	64,17	25,54.

Danach scheint die einfache Formel keine Berechtigung zu haben. Vergleicht man jetzt *A.*, *B.* und *C.* mit den gefundenen Mitteln, so sind die Abweichungen:

	A.	*B.*	*C.*
Nb^2O^5	+ 0,56	+ 0,60	— 1,84
TiO^2	0	— 0,34	— 1,34
ThO^2	— 0,59	— 1,49	— 1,49
CeO	— 0,64	— 0,68	— 0,84
(Mg) CaO	+ 0,33	+ 0,23	— 0,15
Na^2O	— 0,15	+ 0,37	+ 0,30.

Wir werden also den Formeln *A.* und *B.* den Vorzug geben müssen, von denen wieder die erste, mit dem Mol. Verhältnifs 5 : 4 : 4, als die annehmbarste erscheint.

II. Pyrochlor von Brevig.

Von dieser Abänderung besitzen wir, wie schon angeführt, zwei unvollständige Analysen, eine von Wöhler und eine neuere von Chydenius. Deren Ergebnisse waren:

	Wöhler	wasserfrei berechnet	Chydenius
Niobsäure Titansäure	67,02	72,11	61,07
Thorerde Ceroxydul	5,16	5,55	4,16 5,00
Kalk	9,88	10,63	16,02
Uranoxydul	4,60	4,95	2,82
Eisenoxydul	1,33	1,43	
Manganoxydul	1,69	1,82	
Natron			4,60
Fluor			
Wasser	7,06		1,17
	96,74	96,49	94,84.

Auch mir stand nur sehr wenig Material zur Verfügung, welches aus einer grofsen Menge Zirkonsyenits ausgesondert war.

Das V. G. fand ich = 4,220.

Der *Glühverlust* betrug 1,53 Proc. [1]).

Um das *Fluor* direct zu bestimmen, wurde das feine Pulver in einer Platinretorte mit Schwefelsäure erhitzt, die Dämpfe der Fluorwasserstoffsäure in Ammoniak geleitet, dies mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft und das Fluorcalcium in bekannter Art bestimmt.

Im Uebrigen war der Gang der Analyse dem oben angeführten sehr ähnlich, nur wurde der Inhalt der Retorte mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die erste schwefelsaure Auflösung wurde mit Ammoniak gefällt, und das Filtrat, nach Abscheidung des Kalks, zur Natronbestimmung benutzt. Auch der durch Auskochen der Schmelze mit Wasser erhaltene Auszug ward mit Ammoniak gefällt, das Filtrat aber auf Kalk geprüft, denn die Zersetzung durch Schwefelsäure war nicht ganz vollständig gewesen. Die

1) Nach dem Glühen waren die zuvor rothbraunen durchscheinenden Fragmente *gelb und undurchsichtig* geworden und erlaubten jetzt noch einzelne schwarze Hornblende- und Glimmerpartikel auszulesen.

Ammoniakniederschläge löste man in Chlorwasserstoffsäure und versetzte die etwas saure Flüssigkeit mit überschüssigem oxalsaurem Ammoniak. Aus dem Filtrat schlug Ammoniak Eisen- und Uranoxyd (keine Zirkonsäure) nieder, welche nach Reduction in Wasserstoff durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure getrennt wurden. Ein Zufall verhinderte die Bestimmung der sehr kleinen Menge Eisen, die den gelben Niederschlag des Uranoxyds nicht merklich modificirt hatte.

Die geglühten Oxalate (Ce, Th) wurden abermals mit saurem Kalisulfat geschmolzen, die Auflösung der Masse ward mit Aetzkali heifs gefällt, der gewaschene Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, das Ganze im Wasserbade zur Trockne gebracht und die Auflösung der Salze mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt. Die gefällte Thorsäure mufste wieder aufgelöst und durch Kali gefällt werden.

Das Resultat dieser mit 2,5 Grm. ausgeführten Versuche ist:

					At.	
Niobsäure	58,27	63,65	= Nb	40,87	43,5	
Titansäure	5,38		Ti	3,23	6,8	8,7
Thorsäure	4,96		Th	4,36	1,9	
Ceroxydul	5,50		Ce	4,68	5	28,5
Kalk	10,93		Ca	7,31	19,5	
Uranoxydul Eisenoxydul	5,53		U	4,88	4	
Natron	5,31	= Na 3,94	Na	3,94	17	
Fluor	3,75		Fl	3,75	19,7	
Glühverlust	1,53					
	101,16	99,79.				

Hier ist nun das Atomverhältnifs:

I. $Na : \ddot{R} = 1 : 1{,}7.$

II. $(Ti, Th) : Nb = 1 : 5.$

III. $\ddot{R} : (Ti, Th, Nb) = 1 : 1{,}8.$

Setzt man

$$I = 1 : 1{,}75 = 4 : 7$$

und

$$III = 1 : 1{,}7145 = 7 : 12,$$

so folgt

$$II = 1 : 5,$$

und die Formel

$$\left\{\begin{array}{l} 5\,R\,Nb^2O^6 \\ 2\,R\,(Ti, Th)\,O^8 \\ 4\,Na\,Fl \end{array}\right\}$$

welche, wenn

$$Th : Ti = 2 : 7$$
$$U : Ce : Ca = 3 : 4 : 14,$$

sich berechnet zu:

10 Nb	= 940	= Nb^2O^5	58,45	63,88
$\frac{14}{9}$ Ti	74,67	TiO^2	5,43	
$\frac{4}{9}$ Th	104	ThO^2	5,15	
$\frac{4}{3}$ Ce	122,76	CeO	6,29	
$\frac{14}{3}$ Ca	186,67	CaO	11,44	
U	120	UO	5,92	
4 Na	92	Na	4,01	= Na^2O 5,41
4 Fl	76	Fl	3,31	
36 O	576		100	
	2292.			

Die Differenz der Summen der beiden Metallsäuren — 63,65 und 63,88, die des Kalks (0,5 Proc.) und des Natrons (0,1 Proc.) sind nicht bedeutend. Das einfachere Verhältnifs der drei Salze = 3 : 1 : 2 würde etwa 61 Proc. Niobsäure gegen 4,7 Titansäure, also 2 Proc. mehr von beiden voraussetzen, dagegen den Natrongehalt auf 4,7 Proc. erniedrigen, was in der Analyse keine Bestätigung findet.

Was nun die beiden früheren Analysen des P. von Brevig betrifft, so würde die von Chydenius, wenn man aus dem Na (3,41 Proc.) die dazugehörigen 2,82 Fl berechnet, doch immer noch einen Verlust = 3,53 Proc. ergeben. Schlägt man denselben auf die beiden Metallsäuren, so erhöht sich ihre Menge auf 64,6 Proc., d. h. 1 Proc. mehr als

ich gefunden habe. Es ist insbesondere der hohe Kalkgehalt hier auffallend, welcher diese Abänderung der von Miask nahe bringt, indessen läfst sich wegen fehlender Titanbestimmung kein näheres Urtheil begründen.

Wie verhält es sich aber mit dem von Wöhler untersuchten P. von Brevig, welcher 7 Proc. Wasser und weit mehr Metallsäuren gab? Es waren kleine braunschwarze Oktaëder, die beim Glühen ihre Farbe behielten, sich also hierin ganz anders verhielten, als die von mir untersuchten. Bei einem zweiten Versuche hatte Wöhler 67,77 Niob- und Titansäure, 10,13 Kalk, 5,71 Uranoxyd und 7,418 Wasser gefunden. Vorläufig mufs die Frage ungelöst bleiben, ob es ursprünglich wasserhaltigen P. giebt, um so mehr, als W. über den Natrongehalt in Ungewifsheit geblieben ist

III. Pyrochlor von Fredriksvärn.

Diese Abänderung unterscheidet sich, Wöhler's Analyse zufolge, von den vorigen hauptsächlich durch einen höheren Gehalt an Uran und Eisen, welcher sich vor dem Löthrohr durch die grüne Färbung der Phosphorsalzperle verräth. Ich habe für meine Versuche nicht so reines und ausreichendes Material benutzen können, wie von dem russischen Pyrochlor.

Das V. G. fand ich = 4,228.

Der *Glühverlust* betrug auch hier nur wenig (1,39 Proc.).

Den Gehalt an *Fluor* suchte ich wie im vorigen direct zu bestimmen. Es wurden 2,9 Proc. Fluor erhalten.

Der Gang der Untersuchung war im Uebrigen der im Vorhergehenden beschriebene. Die von den Kalidoppelsulfaten getrennte Flüssigkeit hätte neben Eisen noch Uran enthalten sollen, was jedoch nicht der Fall war.

Auch ist es mir nicht gelungen, in dem durch schwefelsaures Kali entstandenen Niederschlage neben Cer Thorium nachzuweisen, wobei indessen zu bemerken ist, dafs bei so geringen Mengen von Substanz die Reactionen nicht vollkommen entscheiden.

Verglichen mit Wöhler's Resultaten sind die meinigen:

	Wöhler	Rg. 1.	Rg. 2.
Niobsäure } Titansäure }	62,75	60,65	47,13 13,52
Ceroxydul	6,80	6,60	7,30
Kalk	12,85	16,62	15,94
Magnesia			0,19
Uranoxydul	5,18		
Eisenoxydul (Mn)	4,69	9,79	10,03
Natrium			3,12
Fluor			2,90
Glühverlust	4,20		1,39
			101,52.

Oder nach der letzten Analyse:

		At.	
Nb	33,06	35 }	52
Ti	8,11	17 }	
Ce	6,22	6,8 }	
Ca (Mg)	11,49	28,4 }	48,2
Fe	7,80	14 }	
Na	3,12	14	
Fl	2,90	15.	

Hier ist das Atomverhältnifs:

$$Na : \ddot{R} = 1 : 3{,}5$$

$$\ddot{R} : Nb,\ Ti = 1 : 1{,}06$$

$$Ti : Nb = 1 : 2.$$

Allein hiermit würde der P. von Fredriksvärn eine ganz andere Zusammensetzung wie die übrigen haben, er würde so reich an R seyn, dafs man neben $RTiO^3$ die Verbindung $R^2Nb^2O^7$ voraussetzen müste.

Meine Analysen haben 10 Proc. Eisenoxydul ergeben; das Eisen bildet aber in den P. von Miask und Brevig nur einen sehr geringfügigen Bestandtheil. Obwohl es hier als Vertreter vorhanden seyn könnte, so ist doch der Gehalt an den übrigen R, an Ce und Ca, gerade hier fast ein Maximum, und man könnte vermuthen, das Eisen sey, we-

nigstens zum allergröfsten Theil, in Gestalt von Magneteisen der Masse des P. beigemengt, ein Umstand, der bekanntlich nicht selten zutrifft. Zieht man aber das Eisen von der Mischung ab, so würde die wasserfreie Substanz enthalten:

Niobsäure	52,49	= Nb	36,82	39,2	58
Titansäure	15,06	Ti	9,036	18,8	
Ceroxydul	8,13	Ce	6,926	7,5	39,5
Kalk	17,96	Ca	12,83	32	
Natrium	3,48			15	
Fluor (ber.)	2,88				
	100.				

Und das atomistische Verhältnifs wäre:

$$Na : \ddot{R} = 1 : 2{,}6$$

$$\ddot{R} : Nb,\ Ti = 1 : 1{,}47$$

$$Ti : Nb = 1 : 2{,}1.$$

Da höchst wahrscheinlich ein wenig Eisen dem P. nicht fehlt, so wird es erlaubt seyn, diese Verhältnisse $= 1 : 3$ — $1 : 1\frac{1}{2}$ und $1 : 2$ zu nehmen, was zu der Formel

$$\left\{\begin{matrix} 3\,R\,Nb^2\,O^6 \\ 3\,R\,Ti\ \ O^2 \\ 2\,Na\,Fl \end{matrix}\right\}$$

führen würde. Ist dann $Ce : Ca = 1 : 4$, so giebt die Rechnung:

6 Nb	= 564	= Nb^2O^5	52,67		
3 Ti	144	TiO^2	15,72		
$\frac{6}{5}$ Ce	110,4	CeO	8,49		
$\frac{24}{5}$ Ca	192	CaO	17,61		
2 Na	46	Na	3,01	= Na^2O	4,06
2 Fl	38	Fl	2,50		
27 O	432		100		
	1526,4.				

Wird in Wöhler's Analyse, welche weniger Kalk und halb so viel Eisen, aber wesentlich Uran geliefert hat, das Eisen gleichfalls in Abzug gebracht, so wäre die wasserfreie

Substanz, nach Einführung von Ti und Na, gemäfs meinen Erfahrungen:

					At.	
Niobsäure	53,52	= Nb	37,54	40	}	59
Titansäure	15,35	Ti	9,21	19	}	
Ceroxydul	7,46	Ce	6,35	6,9	}	36
Kalk	14,10	Ca	10,07	25	}	
Uranoxydul	5,68	U	5,01	4,1	}	
Natrium	2,12	Na				9,2
Fluor	1,77					
	100					

worin

$$\ddot{R} : Na = 4 : 1$$

$$Nb, Ti : \ddot{R} = 1,6 : 1 \text{ oder fast } 1,5 : 1$$

$$Nb : Ti = 2 : 1$$

so dafs das Ganze

$$\left\{\begin{array}{l} 2\,R\,Nb^2\,O^6 \\ 2\,R\,Ti\;\;O^3 \\ Na\,Fl \end{array}\right\}$$

seyn würde.

		Berechnet:	
4 Nb	= 376	= Nb^2O^5	51,35
2 Ti	96	TiO^2	15,33
$\frac{8}{5}$ Ce	81,8	CeO	9,19
$\frac{8}{3}$ Ca	106,7	CaO	14,31
$\frac{4}{3}$ U	53,3	UO	5,79
Na	23	Na	2,20
Fl	19	Fl	1,83
18 O	288		100
	1043,8.		

Fassen wir die Erfahrungen über den Pyrochlor zusammen, so ist das Ergebnifs: die verschiedenen Abänderungen sind isomorphe Mischungen von Fluornatrium, von niobsaurem und titansaurem Salz zweiwerthiger Metalle. In dem P. von Miask und Brevig befindet sich das niobsaure

Salz überdiefs in isomorpher Mischung mit dem entsprechenden thorsauren Salz. Die Grundmolecüle sind

$$NaFl \qquad RNb^2O^6 \qquad RTiO^3 \quad RThO^3$$

Die Isomorphie der beiden Oxysalze ist von analoger Constitution begleitet, insofern wir uns dieselbe etwa als

$$\left.\begin{matrix} R \\ 2(NbO^2)' \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} R \\ (TiO)'' \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} R \\ (ThO)'' \end{matrix}\right\} O^2$$

denken.

Aber jedes dieser Salze ist wiederum eine isomorphe Mischung von Molecülen, unter welchen die Calciumverbindung

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ 2(NbO^2) \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} Ca \\ (TiO) \end{matrix}\right\} O^2 \qquad \left.\begin{matrix} Ca \\ (ThO) \end{matrix}\right\} O^2$$

stets die herrschende ist. Nun wissen wir, dafs das Titanat (Perowskit) regulär ist, gleich dem Pyrochlor, woraus auch für das Thorat und das Niobat auf dieselbe Form geschlossen werden darf. Das letzteres als Eisensalz im Tantalit und Columbit eine andere Form hat, mufs eine Folge von Heteromorphie seyn.

Fluornatrium krystallisirt regulär. Es ist daher eine Zusammenlagerung desselben mit jenen regulären Niobaten, Titanaten, Thoraten sehr wohl denkbar.

Die allgemeine Formel des Pyrochlors ist also

$$\left\{\begin{matrix} x\,NaFl \\ y\,RNb^2O^6 \\ z\,R(Ti,\,Th)O^3 \end{matrix}\right\}$$

und wir haben angenommen

Miask	$x:y:z$	$=4:5:4$
Brevig		$=4:5:2$
Fredriksvärn		$=2:3:3$
	und	$1:2:2$

bei Letzterem freilich unter der Voraussetzung, dafs alles Eisen oder richtiger der gröfste Theil desselben nicht zur Mischung des Minerals gehöre.

Fredriksvärn enthält kein Th. Sonst ist

Th : Ti = 1 : 5 Miask,
2 : 7 Brevig.

Für R haben wir gefunden:

Miask	Fe : Ce : Ca =	1 : 2 : 9
Brevig	U : Ce : Ca =	$1\frac{1}{2}$: 2 : 7
Fredriksvärn	=	1 : 2 : 6
	und Ce : Ca =	1 : 4.

III. *Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom; von E. Budde.*

Das Folgende ist eine vorläufige, vereinzelte Mittheilung aus einer gröfseren Arbeit über Entzündung und Katalyse. Ich habe bei Anstellung meiner Untersuchungen vielfach den Satz anzuwenden gehabt, der von Favre-Silbermann und Clausius aufgestellt worden ist, dafs die Molecüle der meisten einfachen Gase aus zwei Atomen bestehen; und der Verfolg von Speculationen, welche eben auf diesem Satze ruhen, hat mich für Chlor und Brom zu sehr merkwürdigen Erfahrungen geführt. Nimmt man den genannten Satz als richtig an (und er hat ebensoviel Wahrscheinlichkeit wie der Avogadro'sche Satz und die Gleichheit der auf 1 Volum bezogenen Wärmecapacitäten der Gase), so knüpft sich an ihn von selbst die Bemerkung, dafs der sogenannten Verbindung zweier einfachen Körper im Allgemeinen eine Spaltung ihrer Molecüle vorhergehen mufs. Daraus folgt dann weiter, dafs die Verbindung nur dann eintreten kann, wenn die Umstände diese Spaltung gestatten, und dafs alles das die Verbindung begünstigen wird, was die Trennung der gleichartigen Atome von einander erleichtert, ohne die der ungleichartigen zu bedingen.

Es ist nun bekannt, dafs freies Chlor durch Insolation eine erhöhte Activität erhält. Diese Thatsache kann man

sich auf zweierlei Weise zu erklären versuchen 1) durch die Annahme, dafs das Licht die Anziehungen zwischen den Atomen Cl und irgend welchen fremden Atomen R vermehrt, 2) zweitens im Geiste der obigen Andeutungen durch die Annahme, dafs das Licht die Anziehungen der Chloratome zu einander aufhebt oder vermindert. Von diesen beiden Hypothesen hat die erste sehr wenig Wahrscheinliches, um so weniger, da wir bei der Einwirkung von Licht auf AgCl usw. eine directe Aufhebung der Anziehungen zwischen Cl und *R* beobachten; die zweite dagegen hat a priori wenigstens Nichts gegen sich. Nimmt man sie vorläufig an, so bleibt die weitere Frage offen, ob man an eine wirkliche Spaltung der Melecüle Cl_2 durch das Licht und die gleichzeitig vorhandene Wärme denken, oder ob man sich vorstellen soll, das Licht vermindere nur ihre Festigkeit, so dafs erst hinzutretende Anziehungen von Seiten fremder Atome R die Trennung vervollständigen und die Bildung des Körpers RCl bewirken. Theoretisch ist kein Grund vorhanden, warum nicht jeder von diesen beiden Fällen oder auch beide zugleich möglich seyn sollten; wenn aber der erstere wirklich einträte, so würde er sich auch anderweitig nachweisen lassen, und defshalb erschien es mir der Mühe werth, ihn weiter zu verfolgen.

Ich mache also vorläufig die Annahme, dafs das Licht die Chlormolecüle lockere und dafs unter dem Einflufs des Lichtes und der immer vorhandenen calorischen Bewegungen im freien Chlor von Zeit zu Zeit eine wirkliche Spaltung der Molecüle im Atome Cl_1 Statt finde.

Wenn dann aufser dem Chlor noch fremde Substanzen von geeigneter Verwandtschaft, z. B. Wasserstoff, vorhanden sind, so sieht man leicht, dafs die freien Atome Cl_1 zur Bildung von HCl und eventuell zur Explosion Veranlassung geben können. Wenn aber das Chlor rein ist, so werden dieselben nicht an fremde Atome gebunden, sondern sie treten als selbstständige Molecüle auf, fliegen zwischen den Molecülen Cl_2 umher, begegnen sich gelegentlich und vereinigen sich wieder zu Cl_2, während andere Cl_2 gespal-

ten werden .... Bei dauernder Beleuchtung und constanter Temperatur tritt schliefslich (und zwar vermuthlich in sehr kurzer Zeit) ein stationärer Zustand ein, es werden in jedem Augenblick eben so viele Molecüle durch das Licht zerlegt, wie durch Begegnung getrennter Atome neu gebildet.

Nach der Voraussetzung enthält also freies Chlor im Licht eine merkliche Menge von Molecülen Cl_1; die Zahl derselben wächst mit der Stärke der Beleuchtung. Mit dem Avogadro'schen Satz zusammengenommen ergiebt diefs die Folgerung: »*Freies Chlor vergröfsert durch Insolation sein specifisches Volumen, um so mehr, je stärker dieselbe ist.*«

Es ist aber auch ferner sehr wahrscheinlich, dafs die Rückbildung der Molecüle Cl_2 durch Zusammentreten der einzelnen Atome Cl von einer Wärmebildung begleitet ist; die Strahlen hoher Brechbarkeit leisten also eine Arbeit, welche schliefslich zu einer, wenn auch noch so geringen stationären Temperaturerhöhung führen wird. Hieraus und aus dem Vorigen ergiebt sich als letzte Consequenz der gemachten Annahme der Satz, »*dafs freies Chlor, wenn es mit sogenanntem chemischen Lichte bestrahlt wird, sich ausdehnen, im dunkeln aber sich wieder contrahiren mufs*«.

Diesen Satz habe ich experimentell geprüft und richtig gefunden.

Als Apparate zur Untersuchung dienten Differentialthermometer, welche mit Chlor gefüllt und der Beleuchtung durch ein insolirtes Prisma ausgesetzt wurden. Die Kugeln hatten 5 bis 6^{cm} Durchmesser, das Verbindungsrohr 1^{mm} Weite und 30^{cm} Länge; die Kugeln wurden anfangs zugeschmolzen, später benutzte ich solche mit aufgesetzten Hähnen. Als Sperrflüssigkeit diente Schwefelsäure, welche vorher mit Chlor gesättigt war. Die Zähigkeit und starke Adhäsion dieser Flüssigkeit macht die Thermometer sehr unempfindlich; ich habe ihr aber doch den Vorzug vor anderen Substanzen gegeben wegen ihrer Unveränderlichkeit und ihrer geringen Dampfspannung. Nur vorübergehend wurde der Chlorkohlenstoff CCl_4 als Index benutzt 1) um

zu zeigen, dafs die Schwefelsäure nicht als solche bedingend auf die Erscheinung einwirkt, 2) um ein Urtheil über die Dauer der Reaction zu bekommen (siehe unten). Die Kugeln wurden so aufgestellt, dafs jede von ihnen durch einen beliebigen Theil des Sonnenspectrums beleuchtet werden konnte; ihre Entfernung vom Prisma variirte dabei zwischen 1 und 2 Meter und ihr Schatten verdeckte je nach der Stellung $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{6}$ des sichtbaren Spectrums. Der Index wurde mit Gas beleuchtet und seine Stellung gegen den Kreuzfaden eines Fernnrohrs beobachtet. Nachdem die Temperaturen stationär geworden waren, wurde die Nullstellung des Index durch den Kreuzfaden markirt; dann variirte man die Beleuchtung und schätzte die Verschiebungen desselben. Es werde die eine Kugel mit *A*, die andere mit *B* bezeichnet und die Verschiebungen in der Richtung von *A* nach *B* als positiv gezählt, dann sind die Resultate einer Versuchsreihe:

Beleuchtung von *A.*	*B.*	Verschiebung gegen den Nullpunkt
ultraroth + roth	dunkel	+ $\frac{1}{2}$ bis 1^{mm}
roth + gelb	»	+ $\frac{1}{2}^{mm}$
blau + violet	»	+ 5 bis 6^{mm}
Spur blau + violet + ultraviolet	»	+ 6 bis 7^{mm}
ultraviolet	»	+ 4^{mm}
dunkel	roth	— $\frac{1}{4}^{mm}$ oder weniger
dunkel	violet + benachbarte Str.	— 5^{mm}
roth + gelb	ultraviolet, Gränze der Sichtbarkeit durch Aesculin	unmerklich +
Ganzes rothes Ende des Spectrums	Violetes Ende des Spectrums	— 2 bis 3^{mm}
dunkel	dunkel	+ $\frac{1}{3}^{mm}$ [1])

1) Da die Versuchsreihe 20 Minuten dauerte, kann die kleine Temperaturschwankung, welche der letzte Versuch anzeigt, nicht befremden.

Die Versuche lassen sich mit demselben Erfolg beliebig wiederholen; es kommt nur zuweilen vor, dafs die Schwefelsäure sich gar nicht bewegen will; sie reagirt dann auch nicht auf einen angelegten warmen Finger, man mufs die Füllung als mifslungen ansehen und erneuern. Die Verschiebungen traten langsam ein, oft brauchten sie zu ihrer Vollendung mehrere Minuten; als Ursache dieser Erscheinung ist aber mit Sicherheit die Viscosität der Schwefelsäure anzusehen, denn 1) tritt sie eben so deutlich auf, wenn man durch Erwärmen eine kleine Druckdifferenz hervorbringt, 2) als ich CCl_4 anwandte fiel sie fort, der Faden bewegte sich in wenigen Secunden nach seiner neuen Stelle. Es ist also anzunehmen, dafs der Eintritt des stationären Zustandes im Chlor dem Eintritt einer bestimmten Beleuchtung sehr rasch nachfolgt. Das angewandte Licht war Sonnenlicht eines nicht sehr hellen Tages, von einem schlechten Spiegel reflectirt und durch ein kleines Glasprisma aufgefangen; die obige Bezeichnung »Ultraviolet« begreift nur diejenigen Strahlen in sich, welche Glas passiren.

Was diese Experimente unzweifelhaft darthun, ist die Thatsache, dafs eine Substanz existirt, welche den actinischen Strahlen gegenüber sich äufserlich so verhält, wie die meisten bekannten Stoffe den weniger brechbaren Strahlen gegenüber: sie dehnt sich aus, wenn sie von ihnen getroffen wird und contrahirt sich wieder, wenn die Beleuchtung fortfällt. Ich habe wenig Zweifel, dafs in dem beschriebenen Falle wirklich das Chlor die fragliche Substanz war. Um die Erscheinung noch weiter sicher zu stellen, wurden Controlversuche unternommen, und zwar

1) Mit einem gewöhnlichen Differentialthermometer (Index vermuthlich gefärbter Weingeist); dasselbe, sonst sehr empfindlich, gab, wie zu erwarten war, im Blau bis Ultraviolet keine Anzeichen von Einwirkung.

2) Mit einem Differentialthermometer, in welchem Kohlensäure eingeschlossen war, Index Aether. Der Inhalt der Kugeln würde nach Tyndall Wärmestrahlen mehrmals stärker als Chlor absorbiren; im Blau keine Einwirkung.

3) Mit dem Chlordifferentialthermometer im Wasserbad. Dasselbe wurde dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Bei abwechselnder Beschattung beider Kugeln erhielt ich Ausschläge des Index von mehreren Centimetern, welche ich geneigt bin, wesentlich den brechbareren Strahlen zuzuschreiben, weil

4) ein Kohlensäurethermometer unter denselben Umständen kaum merklich reagirte, und

5) bei Beschattung des Chlors mit einem blauen Kobaltglase etwa $\frac{1}{4}$ der Insolationswirkung bestehen blieb.

Die bloſse Thatsache, daſs ein Körper existirt, der die fraglichen Erscheinungen zeigt, ist von Interesse; es knüpft sich daran die Hoffnung, ein bequemes Actinometer zu erlangen, welches sich ablesen lieſse wie ein Thermometer. Versuche nach dieser Richtung behalte ich mir vor; es ist nicht gerade wahrscheinlich, daſs das Chlor und seine nächsten Verwandten ganz allein jene merkwürdige Eigenschaft haben sollten, und vielleicht gelingt es, noch andere, wenigstens ähnliche Wirkungen aufzufinden.

Was nun die theoretische Deutung der Versuche betrifft, so scheinen mir drei Ansichten, von denen die beiden ersten einander sehr nahe kommen, vornehmlich der Erwägung werth:

1) Die Ansicht, von welcher ich ausging, als ich die Untersuchung begann »daſs das Licht die Chlormolecüle wirklich zersetzt.«

2) Man könnte annehmen, daſs das brechbare Licht in dem Chlor irgend eine andere noch unbekannte Arbeit leiste, welche sich ihrerseits wieder in Wärme umsetzt und dadurch die Ausdehnung veranlaſst.

3) Man könnte die seit Melloni übliche Eintheilung des Spectrums in einen wärmenden und einen nicht wärmenden, chemisch wirkenden Theil für nicht hinreichend begründet erklären und in der beobachteten Erscheinung den directen Beweis sehen, daſs es auch Körper giebt, welche durch das violette Licht mehr als durch das rothe erwärmt werden. Es ist in der That zu beachten, daſs jene Ein-

theilung sich fast nur auf das Verhalten der Strahlen gegen die bewufste Thermosäule gründet; sie gilt also streng genommen nur für den Rufs, der bei dieser die Strahlen auffängt, und wenn derselbe z. B. durch die rothen Strahlen zufällig nicht erwärmt würde, so kennten wir die Letzteren vielleicht nicht als thermisch wirksam.

Von dieser Annahme scheint mir die zweite am wenigsten für sich zu haben, die erste aber durch das Zusammentreffen der Strahlen, welche das Chlor ausdehnen, mit denen, welche es activ machen, nicht wenig unterstützt zu werden.

Ich habe weitere Experimente projectirt, von denen ich näheren Aufschlufs erwarte; das Wetter kann aber vielleicht ihre Ausführung noch lange hinausziehen, deshalb habe ich die Hauptbeobachtung schon jetzt vorläufig mittheilen wollen.

Brom verhält sich nach einigen Versuchen, wie Chlor; andere Stoffe habe ich noch nicht untersucht.

Bonn, 1. Sept. 1876.

IV. *Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath in Bonn.*

(Fortsetzung X) [1]).

50. Ueber die chemische Zusammensetzung der Kalknatron-Feldspathe, ein Beitrag zur Lehre von der Isomorphie.

Sartorius v. Waltershausen [2]) sprach zuerst nach einer umfangreichen Discussion sehr vieler Feldspath-Analysen die Ansicht aus, dafs von den triklinen Feldspathen nur Anorthit, Albit und Krablit als Species angesehen werden

1) Diese Annal. Ergänzungsband V, S 321 bis 444.

2) Sart. v. Waltershausen »Ueber die vulkanischen Gesteine in Sicilien und Island«, 1853. S. 85 bis 102.

könnten. »Alle übrigen Feldspathe, Labrador, Andesin, Oligoklas usw., sind nur Mischungen aus jenen«. Auch stellte Sartorius den Satz auf, welchen er gelegentlich zu beweisen gedachte, »dafs die beiden Endglieder der Feldspathreihe, auf der einen Seite der Anorthit, auf der anderen der Krablit als isomorphe Substanzen zu betrachten sind, und dafs daraus der Isomorphismus der ganzen Reihe für jedes Glied folgen mufs. Ich nenne diese Art des Isomorphismus Gruppen-Isomorphismus, da nicht einzelne Atome, sondern Gruppen von Atomen einander zu vertreten im Stande sind. Jeden Feldspathkrystall von der Norm (der Sauerstoffproportion) $1:3:x$ denke ich mir nämlich aus unendlich kleinen Krystallen beider Gränzglieder zusammengesetzt, gleichsam aus Steinen von Anorthit und Krablit oder aus Anorthit und Albit erbaut, von denen bald die einen, bald die anderen der Zahl nach vorherrschen«. Wenngleich in den vorstehenden Worten, entsprechend dem damaligen Zustand des Wissens, Wahres mit Irrigem gemengt erscheint, und der, auf Grund krystallographischer Untersuchungen zu führende Beweis obiger Ansicht nicht geführt, sondern nur in Aussicht gestellt wurde: so mufs doch anerkannt werden, dafs Sartorius mit Scharfsinn das Richtige geahnt und zuerst ausgesprochen hat. Mit Recht hebt indefs Rammelsberg (Diese Annal. Bd. 116, S. 52) hervor, dafs Sartorius' Ansicht eine blofse Hypothese sey, weil sie in den beiden Grundverbindungen eine proportionale Vertheilung der isomorphen Bestandtheile (als welche Kalk und Natron galten) annehme, einen Labrador also als eine Mischung von einem Natronkalk-Anorthit mit einem Natronkalk-Albit betrachte, mithin isomorphe Mischungen darin supponire, welche rein hypothetisch sind. Die Untersuchung Sartorius' stützt sich ausschliefslich auf den Gehalt an Kieselsäure; es entging ihm die wichtige Thatsache, dafs in den Kalknatron-Feldspathen mit einer Zunahme des Kalks auch der Gehalt an Thonerde wächst, hingegen die Kieselsäure abnimmt, und umgekehrt, bei einer Zunahme des Natrons die Thonerde sich vermindert und der Gehalt an Kieselsäure

wächst. — Es ist das unbestreitbare und wirkliche Verdienst Tschermak's, die eben angedeutete Thatsache bestimmt hervorgehoben und gezeigt zu haben, dafs einem bestimmten Verhältnisse von Kalk und Natron ein bestimmter Kieselsäuregehalt entpreche, und dafs umgekehrt aus einem gegebenen Kieselsäuregehalte das Verhältnifs von Kalk und Natron resultire. Tschermak fafste die Speciesbestimmung des Anorthits, als des reinen Kalk-Plagioklases und des Albits, als des reinen Natron-Plagioklases, schärfer, als es durch Sartorius geschehen war, welcher in beiden Specien eine isomorphe Vertretung von Kalk und Natron zugelassen hatte. Die von Tschermak in dieser Weise wesentlich modificirte Ansicht in Bezug auf die chemische Constitution der Kalknatron- Feldspathe gab nun eine Aufklärung der Thatsache, dafs die Zwischenglieder zwischen Albit und Anorthit sowohl Kalk als auch Natron enthalten, dafs es keinen kalkfreien Oligoklas und keinen natronfreien Labrador giebt: welche Thatsachen nach der Auffassung von Sartorius unerklärlich blieben. Andererseits hätte freilich die Auffindung eines Labradors ohne Natron, eines Oligoklases ohne Kalk die Richtigkeit der Tschermak'schen Auffassung in Frage stellen müssen.

Der Ansicht Tschermak's schlossen sich, mit selbstständiger und eigenthümlicher Begründung in wichtigen und verdienstvollen Arbeiten, Streng[1]) und Rammelsberg[2]) im Wesentlichen an, indem auch sie den Oligoklas, Labrador usw. nicht als selbständige Specien, sondern als Mischungen von Albit und Anorthit ansahen. Eine Verschiedenheit in den Ansichten der genannten Forscher tritt wesentlich nur in Bezug auf die Frage hervor, worin die Isomorphie dieser Mischungen beruhe, während die Gleichgestaltigkeit der

1) Streng, »Ueber die Zusammensetzung einiger Silicate mit besonderer Berücksichtigung der polymeren Isomorphie«. N. Jahrb. f. Mineralogie Jahrg. 1865, Sonderabdruck 42 Ss.

2) Rammelsberg, »Ueber die chemische Natur der Feldspathe mit Rücksicht auf die neueren Vorstellungen in der Chemie«. Zeitsch. d. deutschen geolog. Ges. Jahrg. 1866, S. 200 bis 231.

beiden Gränzglieder Albit und Anorthit von den genannten Forschern anerkannt wurde. Tschermak erklärte die Isomorphie jener beiden Mineralien durch die gleiche Anzahl von Elementaratomen, welche die betreffenden Formeln erkennen lassen, nachdem man diejenige des Anorthits verdoppelt habe. Streng erhob hiergegen vornehmlich den Einwand, dafs eine isomorphe Vertretung einer gleichen Zahl chemisch ungleichwerthiger Atome z. B. 1 At. Ca durch 1 At. Na, oder 1 At. Al durch 1 At. Si nicht angenommen werden könne. Indem er nun in einer neuen und eigenthümlichen Weise die Atome der Formeln zu Gruppen verband, erkannte er den Grund der Isomorphie in der Gleichwerthigkeit dieser Atomgruppen. So konnte $CaAl_2$ im Anorthit und Na_2Al_2 im Albit, und ferner $CaAl_2$ im Anorthit und Si_2 im Albit als isomorph, weil aequivalent, gelten. Gleichzeitig nahm Streng auch in den Endgliedern, dem Albit und Anorthit, eine Vertretung des Natriums und des Calciums in dem Verhältnisse ihrer Werthigkeit $Na_2 = Ca$ an [1]). — Rammelsberg zieht aus der Discussion zahlreicher Analysen den Schlufs, »dafs die Kalknatron-Feldspathe isomorphe Mischungen von reinem Kalkfeldspathe (Anorthit) und reinem Natronfeldspath (Albit) sind, deren Isomorphie als Ganze *weder* auf der Zahl, *noch* auf der Gleichwerthigkeit der sie bildenden Elementar-Atome beruhe. Rammelsberg scheint demnach eine Molecular-Isomorphie als solche anzunehmen, welche wesentlich beruht in einer gleichartigen Anordnung der Atome im Molecüle, nicht aber in einer gleichen Zahl, noch in der Gleichwerthigkeit derselben. Die Verschiedenheit der Ansichten Tschermak's, Streng's und Rammelsberg's liegt demnach nur in der abweichenden Art wie sie die Isomorphie erklären und begründen, keineswegs betrifft sie die Anerkennung der Existenz isomorpher Mischungen selbst. — Willig mufs ich anerkennen, dafs ich

1) Diese letztere Ansicht giebt indefs Streng in einer neuen Arbeit »Feldspathstudien«, N. Jahrb. f. Mineralogie Jahrg. 1871, S. 598 bis 618 (Erste Hälfte) auf, indem er mit Tschermak den Anorthit als reinen Kalk-, den Albit als reinen Natron-Feldspath betrachtet.

in einigen früheren Veröffentlichungen der Theorie Tschermak's entgegengetreten bin. Zunächst hielt ich dafür, einen Labrador gefunden zu haben, dessen Zusammensetzung sich nicht genau genug als eine Mischung von Albit und Anorthit darstellen lasse; dann bot sich mir Gelegenheit, die ersten genau mefsbaren Krystalle eines Kalknatron-Feldspaths in vesuvischen Auswürflingen zu beobachten. In diesen Krystallen glaubte ich, wenn auch keinen Beweis, so doch eine Stütze für die Ansicht von der specifischen Selbständigkeit des Oligoklases zu finden. Es schien mir damals etwas Widerstrebendes zu haben, so vortreffliche Krystalle, welche sich in ihrer Form nicht unwesentlich von Albit und Anorthit unterscheiden, als eine Mischung dieser beiden Species anzusehen. Hatte sich ja doch gewifs bei vielen Mineralogen die Auffassung der Kalknatron-Feldspathe als Mischungen, im Gegensatze zu eigenthümlichen Species, gerade aus dem Grunde empfohlen, weil Oligoklas, Andesin, Labrador nicht als wohlgebildete, in Drusenräumen zu vollkommener Flächenumgränzung gelangte Krystalle, gleich dem Albit und Anorthit, bisher beobachtet wurden. Indem ich die Krystallform des »Oligoklas vom Vesuv« mit den Formen des Albits und Anorthits verglich, schienen mir die Beziehungen der neuen Krystalle zu den Formen der Gränzglieder nicht der Art zu seyn, wie sie einer isomorphen Mischung der genannten Gränzglieder hätten entsprechen müssen. Eine Annäherung der Formen der Mischungen an die Gränzglieder hatte auch Tschermak (a. a. O. S. 39) vorausgesetzt, indem er sagte: »In der Reihe der Kalknatron-Feldspathe ist eine vollständige Harmonie der Form und des Mischungsverhältnisses zu erwarten, indem voraussichtlich die Formen der Mittelglieder zwischen den Extremen stehen und sich nach dem Verhältnifs der Mengung dem einen oder dem andern nähern werden«.

Damals kannte man allerdings nur solche Beispiele isomorpher Mischungen (wie die kohlensauren Verbindungen in der Form des Kalkspaths), deren Formen zwischen den Gestalten der Gränzverbindungen stehen und sich denselben

entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung nähern. Der seiner Zeit von mir gegen die Anwendung der Tschermak'schen Theorie auf den Oligoklas vom Vesuv erhobene Einwurf wurde allerdings hinfällig, als man Beispiele isomorpher Mischungen kennen lernte, deren Formen jenseits derjenigen der Gränzglieder liegen.

Nachdem ich damals eine der Ansicht des Hrn. Tschermak, welcher sich so viele Analysen fügten, entgegengesetzte Meinung zu begründen versucht hatte, mufste ich es als eine Ehrenschuld betrachten, durch fortgesetzte Untersuchungen entweder meine Einwürfe weiter zu begründen, oder jene Theorie über allen Zweifel zu erheben. Es könnte vielleicht Manchem eine ebenso grofse als überflüssige Mühe scheinen, die grofse Zahl der Analysen von Kalknatron-Feldspathen durch weitere zu vermehren. Indefs, wenngleich ich ferne bin, zu behaupten, dafs die folgenden Analysen einen höheren Grad von Genauigkeit erreichen, als die bisher schon zur Discussion gezogenen, so hoffe ich doch annehmen zu können, dafs ich bei Wahl und Aussuchen des zu analysirenden Materials gröfsere Sorgfalt anwandte, als es früher meist zu geschehen pflegte. Oft erachtete ich die Arbeit als zur Hälfte schon gethan, wenn die Substanz zur Analyse ausgesucht war. Zunächst unternahm ich die Analysen von mehreren Kalknatron-Feldspathen, welche sich durch ihre sehr grofse, zum Theil vollkommene Frische und Reinheit auszeichneten, z. B. die Plagioklase von der Margola bei Predazzo (zollgrofse, wasserhelle Krystalle im Melaphyr), aus einem Porphyr aus dem Tannbergsthal im sächsischen Voigtlande, aus der Lava von Mayen, von le Prese im Veltlin usw. Da indefs alle diese Kalknatron-Feldspathe aufser der Zwillingskante $P:\underline{P}$ keine genaue Winkelmessungen gestatteten, so konnte ihre Untersuchung auch nur zu einer Discussion des chemischen Theils unserer wichtigen Frage berechtigen. Es konnte wohl ermittelt werden, ob jene Plagioklase sich den ältern Formeln des Oligoklases, des Andesins, Labradors fügten, oder genauer durch die Annahme einer Mischung von Albit- und Anorthitsubstanz sich

darstellen lasse. Wie es sich aber mit der Isomorphie dieser Mischungen und ihrer krystallographischen Stellung zwischen der Albit- und der Anorthitform verhalte, mufste dahingestellt bleiben. Eine allseitige Discussion der Frage konnte nur fruchtbar seyn, wenn es gelang, die Untersuchung auf andere genau mefsbare Plagioklase auszudehnen. Da vorauszusetzen war, dafs solche nur am Vesuv (der bereits jenen ersten genau mefsbaren »Oligoklas« geliefert) zu finden seyn würden, so bat ich Hrn. Scacchi, alle von den Mineraliensuchern zu Resina als Anorthite ihm gebrachte Vorkommnisse mit Sorgfalt zu betrachten, um zu ermitteln, ob nicht unter denselben jene »Oligoklase« wären, welche er schon vor mehr als 20 Jahren als »Albit« gemessen hatte. So theilte mir Scacchi bei meiner letzten Anwesenheit in Neapel (April 71) zu meiner freudigen Ueberraschung mit, dafs ein glücklicher Zufall vor Kurzem wieder ein solches seltenes Stück habe auffinden lassen, von welchem er mir dann einen Theil zur Untersuchung übergab. — Ausdrücklich sey bemerkt, dafs gegenwärtige Arbeit zunächst nur zu ermitteln strebt, ob die Kalknatronfeldspathe als Mischungen von Albit und Anorthit zu betrachten sind, demnach die Existenz von Oligoklas, Labrador usw., als eigentlichen Species, aufzugeben sey. Diese Frage ist ganz unabhängig von der andern, ob Albit und Anorthit als isomorphe Mineralien zu betrachten seyen, und in welcher Weise diese Isomorphie bei einer so abweichenden Zusammensetzung zu erklären sey. Der weiteren Darlegung vorgreifend, möchte ich schon hier aussprechen, dafs vorliegende Untersuchung mich zu der Ueberzeugung geführt hat, dafs die Tschermak'sche Theorie der chemischen Constitution der Kalknatron-Feldspathe in der Natur begründet ist.

a. Kalknatron-Feldspath (Andesin[1]*) vom Vesuv.* Der

1) Hier wie bei den folgenden Plagioklasen bezeichnen die Namen Andesin, Oligoklas etc., demnach keine wahren Mineralspecies, sondern deuten nur diejenige Gruppe in der Albit-Anorthit-Reihe an, welche der Sauerstoff-Proportion der früher als Species angenommenen Verbindungen am nächsten steht.

Somma-Auswürfling, welcher in Drusen diese Krystalle umschlofs, mochte ursprünglich etwa Faustgröfse besitzen. Er besteht zum gröfseren Theile aus einem Gemenge derselben tafelförmigen Feldspathkrystalle, welche auch in Drusen ausgeschieden sind. Feinschuppiger grüner Glimmer bildet jene, für die vesuvischen Auswürflinge meist so charakteristischen, sphärischen Zonen, welche vorzugsweise die Basis der Drusen zieren. Auch dort, wo die Glimmerzonen nicht geöffnete Drusen umschliefsen, sind die Andesintafeln grofsblättriger als in der herrschenden Masse. In geringerer Menge sind vorhanden kleine Krystalle von grünem Augit, von schwarzer Hornblende und etwas Vesuvian.

Die Andesinkrystalle erreichen 4 bis 6^{mm} Gröfse, sie sind vollkommen farblos und durchsichtig.

Spec. Gew. = 2,647 (bei 18° C.). Zur Vergleichung: spec. Gewicht des früher analysirten vesuvischen Oligoklases = 2,601.

Da ich glaube, dafs die aus den Resultaten der Analysen berechneten Sauerstoffzahlen in der einfachsten und schnellsten Weise einen Einblick in die Mischung des betreffenden Feldspaths gewähren, so stelle ich neben dem, aus den Analysen I und II erhaltenen Mittel die Sauerstoffmengen, aus denen die betreffende Sauerstoffproportion sich ableitet. Bei der Berechnung dieses letztern Verhältnisses wurde die Sauerstoffmenge der Thonerde = 3 gesetzt. Die Analyse I wurde durch Aufschliefsen mit kohlensaurem Natrium, II mittelst Fluorwasserstoffsäure ausgeführt. — Die Krystalle ergaben keinen merkbaren Glühverlust.

	I.	II.	Mittel [1])	
Kieselsäure	58,53	—	58,53	Ox. = 31,214
Thonerde	26,70	26,41	26,55	12,397
Kalk	6,38	6,48	6,43	1,834
Kali	—	0,89	0,89	0,151
Natron	—	7,74	7,74	1,997
			100,14.	

1) Aus den Zahlen des Mittels berechnet sich die Elementarmischung *A*,

Es verhalten sich demnach die Sauerstoffmengen von $(CaO + K_2O, Na_2O) : Al_2O_3 : SiO_2 = 0{,}964 : 3 : 7{,}553$.

Die Analyse rechtfertigt demnach die Bezeichnung »Andesin«, welche wir bereits oben den Krystallen beigelegt haben; sie weist eine grofse Uebereinstimmung auf mit dem Andesin aus dem Dioritporphyr der Grube von Marmato in Columbien (das Gestein enthält in einer grünlichweifsen, feinkörnigen Grundmasse Krystalle von Andesin, Hornblende und Quarz, und bildet das Nebengestein eines goldhaltigen Eisenkiesganges oder Lagers), sowie dem Plagioklas aus dem Tonalit des Adamellogebirges u. a. Bei der Reinheit und vollkommenen Frische der untersuchten vesuvischen Krystalle hätte man erwarten können, dafs die Analyse ein einfaches Sauerstoffverhältnifs (resp. ein einfaches Verhältnifs der Zahlen in der Reihe *B*) ergeben würde. Ein solches findet aber nur, und zwar sehr angenähert, Statt in Bezug auf die Zahlen 0,964 : 3 der Sauerstoffproportion, welche offenbar = 1 : 3 zu setzen sind, keineswegs aber in Bezug auf das Verhältnifs von Thonerde und Kieselsäure. Früher war man geneigt, dem Andesin die Sauerstoffproportion 1 : 3 : 8 beizulegen, welche, so naturgemäfs sie sich zwischen derjenigen des Anorthits 1 : 3 : 4 und der des Albits 1 : 3 : 12 einfügen würde, dennoch unter den Feldspathen durchaus nicht vorzukommen scheint. Die Proportion 1 : 3 : 8 vorausgesetzt — müfsten sich die Atomzahlen unter *B* für Aluminium und Silicium = 1 : 2 verhalten, was offenbar nicht der Fall ist. Da es uns nicht gelingt, das Resultat der Analyse mit einer Formel in Uebereinstimmung zu bringen, so wollen wir versuchen, ob die Annahme bestimmter Ge-

deren Werthe durch die betreffenden Atomgewichte dividirt die Zahlen unter *B* ergeben:

	A	*B*
Silicium	27,316	0,976
Aluminium	14,153	0,516
Calcium	4,596	0,115
Kalium	0,739	0,019
Natrium	5,743	0,249
Sauerstoff	47,593	2,975.

wichtstheile von Albit und Anorthit zu einem befriedigenderen Ergebnisse führt.

Albit (Na_2O, Al_2O_3, $6SiO_2$ oder $Na_2Al_2Si_6O_{16}$) = Kieselsäure 68,60; Thonerde 19,59; Natron 11,81.

Anorthit (CaO, Al_2O_3, $2SiO_2$ oder $CaAl_2Si_2O_8$) = Kieselsäure 43,04; Thonerde 36,87; Kalk 20,09.

Eine Mischung von 3 Gewichtsth. Albit und 2 Gewichtstheilen Anorthit würde ergeben:

Kieselsäure 58,37; Thonerde 26,50; Kalk 8,04; Natron 7,09.

Die Sauerstoffproportion $(CaO + Na_2O) : Al_2O_3 : SiO_2$ der vorstehenden berechneten Andesinmischung ist = 1 : 3 : 7,549.

Die Analyse steht demnach in befriedigender Uebereinstimmung mit der Auffassung Tschermak's, dafs die Kalknatron-Feldspathe eine Mischung von Albit und Anorthit sind. Um jedem Mifsverständnifs vorzubeugen, darf hier bemerkt werden, dafs wir in Obigem uns die Mischung des Kalknatron-Feldspaths als nach Gewichtstheilen, nicht nach Molecülen, erfolgt denken. Eine Mischung von 3 Molecülen Albit = 3 ($Na_2Al_2Si_6O_{16}$) mit 2 Molecülen Anorthit = 2 ($CaAl_2Si_2O_8$) würde eine ganz andere Zusammensetzung ergeben, nämlich

Kieselsäure 61,915; Thonerde 24,12; Kalk 5,25; Natron 8,725.

Bei der Mischung nach Gewichtstheilen einerseits und nach Molecülen andrerseits stellt sich in den Sauerstoffproportionen ein wesentlicher Unterschied heraus. Die Sauerstoffmengen der Thonerde und Kieselsäure verhalten sich nämlich im ersteren Falle wie irrationale Zahlen, im zweiten Falle — wenn die Mischung nach Molecülen erfolgt — wie rationale Zahlen. Für den obigen Fall einer Verbindung von 3 Mol. Albit mit 2 Mol. Anorthit berechnet sich die Sauerstoffproportion von $Al_2O_3 : SiO_2 = 3 : 8\frac{4}{5}$. Das Verhältnifs der Sauerstoffmenge der Thonerde zu derjenigen des Kalks und des Natrons bleibt begreiflicher Weise bei beiden Arten der Mischung identisch = 3 : 1.

Es erhebt sich hier die Frage, ob wir nicht auch die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung durch eine Mischung einer richtig gewählten Zahl von Molecülen darstellen können. In der That ist diefs der Fall. Eine Mischung aus 4 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit würde folgende Zusammensetzung ergeben:

Kieselsäure 58,48; Thonerde 26,49; Kalk 8,02; Natron 7,01; mit der Sauerstoffproportion $1 : 3 : 7\frac{11}{20}$ (=7,55).

Welche Auffassung den Vorzug verdiene, die Annahme einer Mischung von 3 Gewichtstheilen Albit + 2 Gewichtstheilen Anorthit, oder von 4 Mol. Albit + 5 Mol. Anorthit ist offenbar im vorliegenden Falle eine rein theoretische Frage, deren Discussion jenseits der, dieser Arbeit gesteckten Gränzen liegt. Tschermak faſst die Kalknatron-Feldspathe stets als Mischungen aus einfachen Gewichtstheilen auf, ohne unserer zweiten Annahme, einfacher Molecüle, zu erwähnen. Vielleicht leitete ihn bei seiner Discussion der Kalknatron-Feldspathe die bekannte Wahrnehmung einer mechanischen Mengung oder Verwachsung von Orthoklas und Albit; indem das beim Perthit thatsächlich Beobachtete auf die Plagioklase übertragen wurde. Es ist indefs kaum nöthig zu bemerken, dafs mechanische Mengungen oder Verwachsungen bei Kalknatron-Plagioklasen bisher nicht vorgekommen sind.

Nehmen wir das spec. Gewicht des Anorthits = 2,76, dasjenige des Albits = 2,62 an, so ergiebt sich das Gewicht einer Mischung von 3 Gewichtstheilen Albit und 2 Gewichtstheilen Anorthit — vorausgesetzt, dafs keine Volumveränderung stattfindet — = 2,676, demnach etwas höher als der gefundene Werth. Indefs ist zu bemerken, dafs das Gewicht des Albits nicht selten geringer ist, wie oben angenommen, und bis 2,58 hinabgehen, dafs ebenso das Gewicht des Anorthits auf 2,70 sinken kann.

Die Zusammensetzung des Andesins vom Vesuv ist demnach erheblich verschieden von derjenigen des Oligoklases, welchen ich vor zwei Jahren untersuchte. Wenden wir auf diesen letztern die oben adoptirte Tschermak'sche Auffassung einer isomorphen Mischung von Albit und Anor-

thit an, so ergiebt sich, dafs eine Mischung von 4 Gewichtstheilen Albit + 1 Gewichtstheil Anorthit ungefähr der gefundenen Zusammensetzung entsprechen würde. Zur Vergleichung mit dem Andesin mögen die den Oligoklas betreffenden Zahlen hier nochmals eine Stelle finden:

	Oligoklas vom Vesuv.	Plagioklas (4 Alb. + 1 An.)
Kieselsäure	62,4	63,48
Thonerde	23,4	23,05
Kalk	2,9	4,02
Kali	2,7	—
Natron	7,4	9,45
	98,8	100,00.

Die krystallographische Untersuchung der neuen Krystalle (Andesin) vom Vesuv führte zu dem unerwarteten Ergebnisse, dafs ihre Form identisch ist mit derjenigen des früher ausführlich geschilderten Oligoklases vom Vesuv. Diese Identität bezieht sich sowohl auf die Winkelwerthe als auf die Zwillingsbildung. Einfache Krystalle wurden nicht beobachtet, vielmehr nur Zwillinge — und zwar verwachsen nach jenen drei in der VIII. Fortsetzung dieser Mittheilungen am Oligoklas hervorgehobenen und durch Figuren veranschaulichten Gesetzen. Weitaus am häufigsten sind Zwillinge nach dem (2. a. gen. O.) Gesetze: Drehungsaxe ist die Kante $T:l$; Verwachsungsebene M. Es sind dies die Zwillinge, bei denen P und $\underline{x}$, resp. $\underline{P}$ und x neben einander liegend, zu stumpfen Zwillingskanten zusammenstofsen. Indem auf das früher über diese merkwürdigen Zwillinge Gesagte verwiesen werden darf, möge noch folgendes bemerkt werden, was die treffliche Ausbildung der Krystalle auf das Deutlichste zu beobachten erlaubt. Alle Zwillinge dieser Art zeigen nur dasjenige Ende frei, an welchem P und $\underline{x}$ ($\underline{P}$ und x) zu einspringenden Kanten sich (ungefähr) begegnen; jenes andere ist immer aufgewachsen und dem Auge verborgen. Stets ist bei genauer Betrachtung deutlich wahrnehmbar, dafs die Flächen P und x (resp. $\underline{x}$) eine ungleiche Neigung zur Verticalaxe besitzen oder genauer

ausgedrückt, dafs die Kante $M:x$ einen gröfseren (spitzen) Winkel mit der Verticalaxe einschliefst, als die Kante $M:P$. Die Flächen P und $\underline{x}$ stofsen, streng genommen, nicht zu einer krystallographischen Kante zusammen; sie berühren sich vielmehr nur am Scheitelpunkte, wo die Kanten $P:x$ und $\underline{P}:\underline{x}$ sich begegnen, dann hebt sich x sehr wenig über $\underline{P}$ empor. Es kann mit Bestimmtheit constatirt werden, dafs die Flächen $M:x:\underline{P}$ resp. $M:P:\underline{x}$ nicht in einer Zone liegen. Während die gewöhnlichen Albitzwillinge eine Fläche M gemeinsam und identisch haben, ist unsern Zwillingen nur eine centrale Verticallinie, die Zwillingsaxe, gemeinsam. Dies verräth sich deutlich in der Ausbildung der Krystalle, indem vorn oder hinten das eine Individuum oft etwas über das andere vorragt. Das combinirte verticale Prisma ist aus denselben Flächen gebildet, wie das der einfachen Krystalle: $\underline{l}\ \underline{M}\ \underline{T}$, $l\ M\ T$. In Folge jener eigenthümlich freien Ausbildung und Fortwachsung der Individuen, bei denen nur die Centrallinie identisch, liegen zuweilen $T:\underline{T}$ resp. $l:\underline{l}$ neben einander (während sich bei symmetrischer Umgränzung $T:\underline{l}$ resp. $l:\underline{T}$ begegnen müssen). So konnte ich mich überzeugen, dafs jene Flächen vollkommen parallel sind, zum Beweise dafs auch $M\ \underline{M}$, wenngleich diesen Flächen nur die Verwachsungsebene (nicht die Zwillingsebene) entspricht, genau parallel sind.

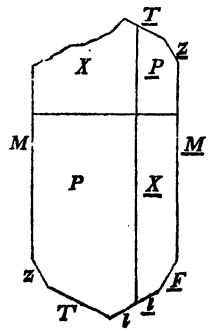
Andere Krystalle unserer Druse sind Zwillinge nach dem (1.) Gesetze »Zwillingsaxe die Normale zu M«, es ist das gewöhnliche Albitgesetz. Auch bei diesen sieht man nur dasjenige Ende frei, an welchem die Endflächen $P:\underline{P}$, $x:\underline{x}$ $y:\underline{y}$ einspringende Winkel bilden.

Am seltensten ist an den Krystallen unseres neuen Plagioklases das (3.) Zwillingsgesetz: »Axe die Makrodiagonale b oder (da bei diesen Krystallen die Basis rhombisch ist, indem die Makro- und die Brachyaxe einen rechten Winkel einschliefsen) die Normale zur brachydiagonalen Axe a in der Basis«. Der einzige in der Druse befindliche Zwilling

dieser Art läfst auf das deutlichste erkennen, dafs die einspringende Zwillingskante $M : \underline{M}$ parallel ist der Kante $P : M$ resp. $\underline{P} : \underline{M}$, worin der Beweis für dies Zwillingsgesetz beruht. Der betreffende Krystall ist eigentlich ein Drilling, in welchem ein Individuum mit einem zweiten nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Kante $T : l$,« und mit dem dritten nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Makrodiagonale b« verbunden ist.

Die folgenden Messungen liefern den Beweis für das oben Gesagte, dafs die Winkel unseres neuen Andesins als identisch mit denjenigen des Oligoklases vom Vesuv zu betrachten sind. Zur Vergleichung mögen neben den Winkeln des Andesins diejenigen des Oligoklases in Klammern eine Stelle finden, in Bezug auf letztere werden den berechneten Werthen zuweilen die gemessenen hinzugefügt. Ein Asterisk bedeutet, dafs der betreffende Winkel einer der 5 Fundamentalmessungen des Oligoklases ist. Bei dem Vergleiche der Andesit- und Oligoklaswinkel wolle man die Verschiedenheiten der Winkel in der den vesuvischen Oligoklaskrystallen gewidmeten Tabelle (s. Forts. VIII) vor Augen haben. Sämmtliche drei gemessenen Krystalle sind Zwillinge nach dem Gesetze »Drehungsaxe die Kante $T : l$.«

Krystall 1.



Kr. 1 (s. vorstehende Figur).

	$l : P = 114^\circ\ 23'$	(114° 23′ ber.)	$\underline{l} : \underline{x} = 110^\circ\ 40'$	(110° 39′ ber.)
	$T : P = 111\ \ 6$	(111 12 *)	$\underline{P} : \underline{x} = 128\ \ 8$	(128 3 ber.)
		(116 6 gem.)		(128 4 gem.)
			$P : \underline{x} = 173\ 58$	(173 52 gem.)
	$l : T = 120\ 48$	(120 53½ ber.)		(174 24 ber.)
		(120 35 gem.)	$\underline{P} : x = 173\ 48$	»
		(120 51 »	$\underline{T} : \underline{x} = 113\ 49$	
	$T : z = 149\ 10$	(149 11 ber.)		

Kr. 2.	$l : M = 120\ 50$	(120 46½ ber.)	$o : P = 122\ 13$	(122 9¾)
	$l : P = 114\ 28$	(114 20¾ ber.)	$l : \underline{x} = 110\ 26$	
	$l' : P = \ 65\ 39$	(65 39¼ ber.)	$P : \underline{x} = 173\ 44$	(s. ob.)
	$l : o = 123\ 28$	(123 29½ ber.)	$o : \underline{P} = 159\ \ 9$	
	$M : P = \ 86\ 28½$	(86 32 ber.)		
		(86 28 gem.)		

Kr. 3.	$l : M = 120\ 55$	(120 46½ ber.)	$P_1 : x = 128\ \ 6$	(128 3 ber.)
	$l : T = 120\ 51$	(120 53½ ber.)	$P : \underline{x} = 173\ 58$	(s. ob.)
	$P : T = 111\ \ 4½$	(111 12 ber.)		

Eine Vergleichung der Winkel dieser Andesitkrystalle mit den Resultaten, welche die Oligoklastabelle aufweist, läfst sogleich erkennen, dafs die Winkel der Andesite von denjenigen der vesuvischen Oligoklase weniger abweichen als diese unter einander. Die Krystallformen beider vesuvischen Kalknatron-Feldspathe sind demnach als fast identisch zu betrachten, während ihre Zusammensetzung und spec. Gewicht nicht unerhebliche Verschiedenheiten zeigen. Es ist dieſs gewifs eine ebenso unerwartete als bemerkenswerthe Thatsache. Während wir erwarten sollten, dafs ein Plagioklas von der Zusammensetzung 3 Alb. + 2 An. in seiner Krystallform dem Anorthit näher stände als ein Plagioklas = 4 Alb. + 1 An., finden wir dies doch nicht, sondern eine vollkommene Gleichgestaltigkeit, und zwar Krystalle, welche bei aller Aehnlichkeit mit den Gränzgliedern, sich auch wieder durch ganz bestimmte Merkmale (namentlich durch den rechten Winkel, in welchem sich die Axen *a* und *b* schneiden) von ihnen unterscheiden. Wenn es gestattet ist, aus diesen Thatsachen schon jetzt einen Schlufs zu ziehen, so möchte ich folgende Ansicht aussprechen: Die in ihrer chemischen Zusammensetzung zwischen Albit und Anorthit stehenden Kalknatron-Feldspathe bilden keineswegs eine, in Bezug auf ihre Krystallform den Unterschied zwischen den Systemen des Albits und des Anorthits, ausgleichende Reihe. Vielmehr giebt es in der grofsen Zahl denkbarer Formübergänge einige Gestalten, welche den, innerhalb gewisser Gränzen schwankenden, Kalknatron-Feldspathen gemeinsam sind.

Dieſs scheint mir die einzige Deutung, welche die beobachtete Thatsache in nicht allzu scharfem Widerspruch mit den geltenden Ansichten über Isomorphie erscheinen läfst. Die Kalknatron-Feldspathe verhalten sich demnach in Rücksicht ihrer Krystallform nicht so wie die isomorphen Mischungen unter einander und zu ihren Grenzgliedern. Offenbar verwickelt sich dadurch die Frage, ob Albit und Anorthit im eigentlichen Wortsinne isomorph sind, noch mehr. Ich möchte hier nur eine Beziehung angeben, in welcher

beide sich vollkommen verschieden verhalten: der Albit hat aufserordentlich variable Kantenwinkel, während der Anorthit sich durch höchste Constanz auszuzeichnen scheint. Diefs ist gewifs ein tiefgreifender krystallographischer Unterschied, für welchen man unter wahrhaft isomorphen Substanzen schwerlich ein zweites Beispiel anführen kann. — Die beiden formgleichen vesuvischen Plagioklase erinnern uns in etwas an jene Schwefelselen-Mischungen (SeS_2, SeS_3, SeS_4), welche eine idente Krystallform besitzen, und zwar eine von den bekannten Formen des Schwefels wie des Selens verschiedene. (S. Unters. üb. d. Verb. d. Schwefels mit d. Selen; von Bettendorff und vom Rath. Diese Ann. Bd. 139, S. 329).

Gewifs sind am Vesuv noch andere Mischungen als die beiden untersuchten vorhanden, ja vielleicht existiren hier, wenngleich in seltensten Exemplaren, alle jene aus dem ältern Gebirge bekannten Plagioklase. Möchte ihre Auffindung gelingen und durch Bestimmung ihrer Form und Mischung die Kenntnifs der oben angedeuteten eigenthümlichen Art von Isomorphie bei ungleicher Mischung gefördert werden. — Nachdem durch die krystallographische und chemische Untersuchung der beiden vesuvischen Plagioklase die Ansicht von einer isomorphen Mischung aus Albit und Anorthit bewiesen worden ist, wird sich zeigen, wie dieselbe Ansicht bei anderen Kalknatron-Feldspathen sich bewahrheitet.

b. Kalknatron-Feldspath (Oligoklas) von Niedermendig. Die bekannte Naphelinlava der Ströme von Niedermendig und Mayen umschliefst zuweilen ausgezeichnet frische Plagioklase mit deutlicher Zwillingsstreifung. Es sind keine Ausscheidungen, sondern Einschlüsse, wie sich aus der Art und Weise ergiebt, in welcher die Lava sie umhüllt. Zwischen der Lava und den Plagioklasstücken befinden sich nämlich Klüfte und drusenähnliche Räume mit feinen Augitnadeln und (selten) Tridymittäfelchen bekleidet. Auch zeigt die Oberfläche der Einschlüsse eine dünne Schmelzrinde. Die Gröfse der Plagioklasstücke erreicht zuweilen $2\frac{1}{2}$ decim.

Spec. Gewicht 2,611 (bei 17° C.). I. und II. wie oben. Das Mineral erlitt nicht den geringsten Glühverlust.

	I.	II.	Mittel	
Kieselsäure	63,06	—	63,06	Ox. = 33,632
Thonerde	23,49	23,06	23,27	10,865
Kalk	4,16	(3,53) [1])	4,16	1,188
Kali	—	0,62	0,62	0,105
Natron	—	8,93	8,93	2,304
		100,03		

Sauerstoffproportion $(CaO + K_2O, Na_2O) : Al_2O_3 : SiO_2 =$ 0,993 : 3 : 9,286.

Diefs Zahlenverhältnifs kommt zwar dem für den Oligoklas als Species früher angenommenen (1 : 3 : 9) ziemlich nahe, weicht aber in Bezug auf die Kieselsäure noch zu sehr davon ab, als dafs wir die Differenz auf eine Verunreinigung der Substanz oder auf Fehler der Analyse schieben können. Zudem ist die Proportion 1 : 3 : 9 eine wenig einfache und wurde aufgestellt zu einer Zeit, als man in der Kieselsäure 3 Molecüle Sauerstoff voraussetzte. Wenn selbständige Feldspathspecies zwischen dem Anorthit (1 : 3 : 4) und dem Albit (1 : 3 : 12) existiren sollten, so hätte die Mischung 1 : 3 : 8 die gröfste Wahrscheinlichkeit. Gerade der Umstand, dafs sich dieser Typus unter so überaus zahlreichen Analysen fast gar nicht findet, redet am lautesten gegen die Existenz intermediärer Species und für die Ansicht der Mischungen aus den beiden Grenzgliedern. Betrachten wir aber den untersuchten Oligoklas als eine Mischung aus 4 Gewichtstheilen Albit + 1 Gewichtstheil Anorthit, so stellt sich eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit den Zahlen der Analyse heraus. Wir erhalten:

Kieselsäure 63,48; Thonerde 23,05; Kalkerde 4,02; Natron 9,45 (wie bereits oben beim vesuvischen Oligoklas angeführt).

Die Sauerstoffproportion dieser Mischung = 1 : 3 : 9,437.

1) Hier wie auch weiter unten bezeichnen die eingeklammerten Zahlen solche Werthe, welche nicht zum Mittel hinzugezogen wurden.

Nicht weniger befriedigend würde die Uebereinstimmung seyn, wenn wir unsern Plagioklas gebildet denken aus 2 Molecülen Albit + 1 Molecül Anorthit:

Kieselsäure 63,23; Thonerde 23,22; Kalk 4,22; Natron 9,33.

Sauerstoffproportion $1 : 3 : 9\frac{1}{3}$.

Es ist eine noch ungelöste Frage, wie die in Kalknatron-Feldspathen fast nie fehlende kleine Kalimenge zu deuten sei. Es ist eine zweifache Deutung möglich: entweder man mufs, wenn man den Albit als vollkommen reinen Natron-Feldspath betrachtet, auf eine geringe Beimischung von Orthoklas schliefsen, oder man nimmt im Albit die Möglichkeit der Vertretung einer kleinen Menge von Natron durch Kali an. Tschermak neigt zu der ersten Ansicht, indem er annimmt, »dafs den isomorphen Gemischen von Albit und Anorthit zuweilen geringe Mengen von Orthoklas beigemengt sind.« »Es sey hier zu erwarten, dafs der nicht isomorphe Orthoklas nicht in regelmäfsiger Durchwachsung darin aufträte, was indefs bei der immer nur geringen Menge des letzteren nicht leicht zu entdecken seyn dürfte«. Ich möchte in diesem Punkte Tschermak nicht zustimmen, vielmehr glauben, dafs im Albit eine kleine Menge von Kali neben dem Natron vorhanden sein könne. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dafs zu einer herrschenden Verbindung eine sehr geringe Menge eines an sich nicht isomorphen Körpers treten kann, ohne die Krystallform zu stören. So mag es in Bezug auf Kali und Natron sich verhalten, welche zwar in den meisten Verbindungen nicht isomorph, doch so häufig in kleiner Menge einander beigemischt sind (Albit, Leucit). Bei einem erheblicheren Kaligehalte in den Kalknatron-Feldspathen, wovon wir später ein Beispiel kennen lernen werden, bleibt indefs kaum eine andere Annahme als diejenige Tschermak's, nämlich eine Mischung resp. Verwachsung von Orthoklas und einem Kalknatron-Plagioklase.

Wie auch bereits Dr. Weifs, dessen freundschaftlicher Mittheilung ich das untersuchte Oligoklasstück verdanke,

bemerkte, trägt dieser Plagioklas eine doppelte Zwillingsstreifung. Diejenige auf der vollkommenen Spaltungsebene *P* ist fein und scharf, meist die Streifen dicht gedrängt; während die Streifung auf der zweiten Spaltebene *M* weniger scharf ist und mehr einer leisen, sich vielfach wiederholenden Knickung gleicht. Die Zwillingskante $P:\underline{P}$ konnte genau gemessen werden = 172° 45'. Nicht gleich genau konnte die Kante, zu welcher die Spaltflächen $M:\underline{M}$ sich begegnen, bestimmt werden — theils wegen Unvollkommenheit der Bilder, theils wegen Krümmung der Flächen. Jedenfalls ist die fragliche Zwillingskante stumpfer als $P:\underline{P}$; sie wurde angenähert = 175° 40' bestimmt. Die Streifung auf *M* geht parallel der Kante *P : M*. Es folgt aus diesen Wahrnehmungen, dafs unser Plagioklas aus zahlreichen, nach zwei Gesetzen polysynthetisch verbundenen Lamellen besteht. Die Streifung auf *P* gehört der gewöhnlichen Verwachsung an, »Drehungsaxe normal zu *M*«, diejenige auf *M* wird bewirkt durch das Zwillingsgesetz »Axe ist die Normale zur Kante *M : P* in der Fläche *P*.« Diese Plagioklase haben theils das Anschen von Bruchstücken, theils aber lassen sie an ihrer Oberfläche angeschmolzene Krystallflächen erkennen und ähneln in dieser Hinsicht alsdann den oberflächlich geschmolzenen Sanidinen, welche sich nicht selten in den Schlackenconglomeraten z. B. des Leilenkopfs bei Brohl finden. Dafs unsere Oligoklase einer hohen Temperatur ausgesetzt waren, verräth sich, wie durch ihre Oberfläche, so auch durch einzelne Schmelzspuren in ihrem Innern, welche von geschmolzenem Augit oder Glimmer herzurühren scheinen. Die Glasmasse solcher leicht schmelzbaren Einmengungen scheint sich bisweilen in den Oligoklas hineingezogen zu haben, in Folge dessen kleine Hohlräume in der Feldspathmasse entstanden sind. — Die Tridymittäfelchen, welche die Drusenwandungen zwischen der Lava und dem Plagioklas bekleiden, sind zwar nur klein, wurden indefs mit Sicherheit sowohl durch Erkennung ihrer hexagonalen Form und dem entsprechenden Verhalten im Polari-

sationsapparate, als auch durch Ermittlung ihrer völligen Unangreifbarkeit durch Chlorwasserstoffsäure bestimmt; während die kleinen Nephelinprismen, welche die Drusen und Poren der Mayener und Mendiger Lava bedecken, von der Säure leicht angegriffen werden. Dies Vorkommen des Tridymits erinnert in auffallender Weise an das Auftreten desselben Minerals im Trachyte des Siebengebirgs. Hier nämlich bekleiden und erfüllen die kleinen Krystalle der Kiesel säure vom geringen spec. Gewicht die Klüfte und Drusen, welche zuweilen zwischen den grofsen Sanidinkrystallen und der Grundmasse des Gesteins sich öffnen, so am Drachenfels, während an der Perlenhaardt die schönsten Tridymite sich auf der Oberfläche von Trachyt-Einschlüssen im dortigen Trachyte gefunden haben. Die Bildung des Tridymits um einen von feurigflüssiger Masse umhüllten Einschlufs oder Krystall, scheint indefs stets eine längere Einwirkung der umschliefsenden Lava zu verlangen. Die mannigfachen Einschlüsse von quarzreichen, zum Theil granitischen Gesteinen in den Schlacken des Kamillenbergs bei Coblenz, oder die quarzitischen Schieferstücke in den Schlacken des Vulkans von Boos unfern Mayen weisen auf ihrer Oberfläche zwar Schmelzrinden aber keine Tridymite auf. Vermuthlich konnten letztere Krystalle sich hier nicht bilden, weil die Schlacken zu schnell erkalteten. Wohl aber genügte die Dauer der Einwirkung um auf den Klüften und der Oberfläche der Einschlüsse Augite zu erzeugen, welche sich als Contactbildung sowohl in den Strömen von Laach als auch in den Schlacken von Boos finden. Dieser Augit bildet feine grüne Prismen, welche ich trotz ihrer äufserst geringen Gröfse zuweilen bestimmen und messen konnte.

Ueber das ursprüngliche Muttergestein der in der Lava von Mendig und Mayen eingeschlossenen Oligoklase kann wohl kein Zweifel seyn, wenn wir uns erinnern, dafs unter den Auswürflingen des Laacher Sees Syenitstücke vorkommen, welche einen ganz ähnlich zusammengesetzten Plagioklas enthalten. In diesem Syenite scheint neben dem eigentlichen Feldspath der Oligoklas meist vorzuherrschen, zu welchen

Gemengtheilen sich Hornblende, Titanit, Elaeolith, Magneteisen hinzugesellen. Vergl. Th. Wolf »Die Auswürflinge des Laacher Sees,« in Ztsch. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XIX, S. 459 (1867). Der Oligoklas aus diesem Syenit, dessen Aehnlichkeit mit dem Gestein des südlichen Norwegens von ihm hervorgehoben wird, ist nach Wolf in folgender Weise zusammengesetzt: Kieselsäure 63,13; Thonerde 22,54; Eisenoxyd 1,06; Kalkerde 4,11; Magnesia 0,43; Kali 1,05; Natron 8,16. Summa = 100,48. In gleicher Weise wie bei Bildung des Laacher Kessels plutonische Gesteine ausgeschleudert wurden, so konnten ihre Bruchstücke auch von der am Forstberge und aus den Ettringer Bellerbergen hervorbrechenden Lava emporgerissen und eingehüllt werden. — Aufser dem Oligoklas kommt nach Laspeyres, welcher denselben analysirte, in unserer Lava auch ein andesinähnlicher Feldspath als Ausscheidung mit Augit vor, s. Zeitschrift d. deutsch. geol. Ges. Bd. XVIII, S. 328 (1866).

c. Kalknatron-Feldspath (Oligoklas) eines Turmalingesteines aus dem Veltlin; bildet ein grofskörniges Gemenge mit schwarzem Turmalin und Quarz. Der Oligoklas erscheint in zollgrofsen Krystallkörnern von bläulichweifser Farbe, sehr frischem Ansehen und deutlicher feiner Streifung auf *P.* Spec. Gew. 2,632 (bei 20° C). Glühverlust = 0,53.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	64,58	—	64,58	Ox. = 34,443
Thonerde	23,10	23,07	23,08	10,776
Kalk	3,49	(2,96)	3,49	0,997
Kali	—	0,62	0,62	0,105
Natron	—	8,98	8,98	2,317
			100,65.	

Sauerstoffproportion $(CaO + K_2O, Na_2O) : Al_2O_3 : SiO_2$
$= 0{,}952 : 3 : 9{,}589.$

Vorstehende Mischung kommt derjenigen des Plagioklas aus der Mayener Lava nahe, und gestattet ebensowenig wie jene die Annahme eines einfachen Sauerstoffverhältnisses

resp. Formel. Eine Mischung von 5 Gewth. Albit + 1 Gewth. Anorthit würde den Werthen der Analyse sich nähern, indem sie ergiebt:

Kieselsäure 64,34; Thonerde 22,47; Kalk 3,35; Natron 9,84.

Sauerstoffproportion dieser Mischung = 1 : 3 : 9,812.

Wollen wir die beiden Gränzglieder nach Molecülen uns gemischt denken, so erhalten wir bei Annahme von 5 Mol. Albit + 2 Mol. Anorthit folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure 64,12; Thonerde 22,62; Kalk 3,52; Natron 9,74.

Sauerstoffproportion $1 : 3 : 9\frac{5}{7}$.

Trotz der nahen Uebereinstimmung der beiden Thonerdebestimmungen könnten dieselben in Hinblick auf die berechneten Werthe dennoch etwas zu hoch ausgefallen sein. — Der Winkel der Zwillingskante $P : P$ konnte am grofsen Goniometer ziemlich genau = 172° 50′ gemessen werden, woraus die Kante $P : M = 86° 25'$ folgt. Dieser letztere Winkel wurde wegen unvollkommenen Reflexes von M nur annähernd gemessen = 86° 30′.

Der den Oligoklas begleitende Turmalin ist in über zollgrofsen Krystallen und Krystallbüscheln reichlich vorhanden. Der lichtgraue Quarz bildet gleichfalls über zollgrofse, unregelmäfsig begrenzte, zuweilen mit dem Oligoklas innig verwachsene Krystallkörner, und ist bemerkenswerth wegen seiner Spaltbarkeit. Dieselbe ist so deutlich, dafs dieser Quarz dadurch ein ganz ungewohntes, fast fremdartiges Ansehen erhält. — Einen ebenfalls durch sein deutlich blättriges Gefüge ausgezeichneten Quarz zeigte mir vor einer Reihe von Jahren Hr. Bergrath Scheerer[1]).

1) Derselbe hatte die Güte mir über dies Vorkommen Folgendes mitzutheilen: »Den blättrigen Quarz fand ich in der Nähe von Modum's Blaufarbenwerk an einer Stelle des Sätersbergs. In dem hier herrschenden Gneuse, charakterisirt durch senkrechte Tafelstellung und annäherndes Streichen in der Richtung des Meridians, befindet sich eine unregelmäfsige Masse (Ausscheidung oder wie man sie nennen will) der Hauptsache nach aus einem äufserst grobkörnigen Gemenge von weifsem Quarze, weifsem Feldspath (meist Albit) und Glimmer (grofs-

d. **Kalknatron-Feldspath (Andesin) aus dem hornblendführenden Melaphyr vom Monte Mulatto bei Predazzo.** Es ist bekanntlich sehr selten, dafs sich aus den Melaphyren und den mit ihnen verwandten Gesteinen gröfsere Plagioklase ausscheiden; in welchem Umstande die noch immer bestehenden Zweifel, ob Oligoklas oder Labrador in dieser oder jener Gesteinsvarietät anzunehmen sei, ihren Grund haben. In der Umgebung von Predazzo, einem der interessantesten Punkte der Erde für das Studium der plutonischen Gesteine, findet sich neben den herrschenden Felsarten (Syenit, Turmalingranit, Porphyrit, Augitporphyr, normalem Melaphyr) ein eigenthümliches melaphyrähnliches Gestein, welches durch grofse (bis 3 Centim.) Krystalle von wasserhellem Plagioklas und schwarzer Hornblende sehr ausgezeichnet ist. Der Fundort des fraglichen Gesteins liegt am Südabhange des Mulatto, wo es von dem Führer und Mineraliensucher Bernard aus Campitello aufgefunden wurde; von demselben erhielt ich auch die zur Untersuchung verwandten Stücke. Eine sehr deutliche Streifung auf *P.* Spec. Gew. = 2,663 (bei 17° C.) Glühverlust 0,26.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	60,35	—	60,35	Ox. = 32,186
Thonerde	25,38	25,51	25,45	11,883
Kalk	5,16	5,12	5,14	1,469
Magnesia	0,03	—	0,03	0,012
Kali		1,21	1,21	0,205
Natron		7,63	7,63	1,967
			99,81.	

Sauerstoffproportion 0,923 : 3 : 8,129.

blättrigem und feinschuppigem) bestehend. Der Quarz ist ebenfalls zweierlei Art, theils von körniger, theils von der gedachten blättrigen Beschaffenheit. Auch vollkommen ausgebildete Quarzkrystalle kommen hier vor, ganz in Feldspath eingewachsen. Drusenräume zeigen sich nirgend. In dem festverbundenen Mineralgemenge treten aufserdem noch auf: gelber Beryll (zum Theil in fufslangen Krystallen), weifser Topas (Pyrophysalith), brauner Granat und ein eigenthümliches Arseneisen.«

Diese Zusammensetzung läfst sich nicht gleich genau durch eine Mischung von Albit und Anorthit darstellen, wie die oben erwähnten Plagioklase; indem für die Kieselsäuremenge der Gehalt an Kalk zu geringe ist.

Wählen wir, um im Resultate nicht allzusehr von der zweifachen, nahe übereinstimmenden Kalkbestimmung abzuweichen, 5 Gewichtsth. Albit + 2 Gewichtsth. Anorthit, so ergiebt die Rechnung

Kieselsäure 61,29; Thonerde 24,53; Kalk 5,74; Natron 8,44.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : 8,565.

Suchen wir indefs eine Mischung, welche sich mehr der gefundenen Kieselsäure, sowie der Thonerde annähert, so würde sie aus 2 Gewichtsth. Albit + 1 Anorthit resultiren:

Kieselsäure 60,08; Thonerde 25,35; Kalk 6,70; Natron 7,87.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : 8,127.

Auch bei einer Mischung aus 1 Mol. Alb. + 1 Mol. An. kommen wir dem Resultate der Analyse nicht näher:

Kieselsäure 59,73; Thonerde 25,59; Kalk 6,97; Natron 7,71.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : 8.

Indefs liegt hier auch die gröfste Abweichung zwischen den Zahlen der Analyse und der Theorie vor unter den in dieser Arbeit untersuchten Feldspathen.

Die Zwillingskante $P:\underline{P}$ mifst 172° 20'. Der Umrifs, mit welchem diese ausgezeichneten Plagioklase auf der Gesteinsfläche erscheinen, nähert sich entweder mehr dem Rectangulären oder dem Rhomboïdischen. Stets ist derselbe mehr oder weniger gerundet. Wasserheller Apatit ist mit dem Plagioklas verwachsen. Das Aussuchen des Materials zur Analyse erheischte deshalb grofse Sorgfalt. Da beide Mineralien gleich wasserhell, so konnten sie meist nur durch den verschiedenartigen Glanz gesondert werden. Das Vorkommen des Apatits in diesem Feldspath ist nicht

unähnlich dem Auftreten mancher Mineralien in kalkspath-erfüllten Drusen. Auf der peripherischen Zone, wo die Gesteinsmasse an die Plagioklase gränzt, sind die Apatite aufgewachsen und ragen frei auskrystallirt in die Feldspathmasse hinein, in welcher sie, wenn herausgenommen, glänzende, glatte Eindrücke hinterlassen. — Die Hornblende ist von schwarzer Farbe, besitzt gleichfalls stets mehr oder weniger gerundete Umrisse und ist ebenfalls zuweilen reichlich mit Apatitkrystallen durchwachsen. Solche Hornblendkörner gleichen dann auffallend gewissen häufig vorkommenden Hornblend-Auswürflingen vom Laacher See und einigen anderen Punkten der vulkanischen Eifel, indem auch sie gerundete Formen bei durchgehenden glänzenden Spaltungsflächen besitzen und gewöhnlich mit Apatiten gespickt sind. Zuweilen läfst die Mulatto-Hornblende eine Zusammensetzung aus Schalen erkennen, welche dem äufsern gerundeten Umrifs entsprechen. Neben den vorherrschenden Krystallkörnern mit glänzenden vollkommenen Spaltflächen finden sich auch einzelne (in denselben Gesteinsstücken) welche weniger vollkommen spalten und auf den Trennungsflächen nur schimmernden Glanz zeigen. Diefs letztere scheint daher zu rühren, dafs viel Grundmasse diesen Krystallen, welche sich demnach später als die glänzenden mögen ausgeschieden haben, beigemengt ist. Aufserdem enthält das Gestein Apatit und Kalkspathkörner. Letztere sind zuweilen in Bezug auf ihre gerundete Form den kleinern Plagioklaskörnern recht ähnlich. Das Vorkommen von Kalkspathkörnern in diesem und andern schwarzen Porphyren Tyrols und anderer Gegenden ist recht schwer erklärlich. Eine nachträgliche Bildung durch Infiltration in Hohlräume ist wohl in den meisten Fällen nicht anzunehmen. Eher könnte man bei einzelnen Kalkspath-Vorkommnissen an Einschlüsse denken. Auf dem Wege von Moëna im Fassathal zum Berge Viesena beobachtet man nämlich viele Gänge von Melaphyr im Kalksteine, welche zahlreiche grofse und kleine Stücke des letztern umhüllen. Diese Einschlüsse, wie auch die Saalbänder der Gänge, sind weifser,

härter, zuweilen deutlich krystallinisch. Um durch diese Wahrnehmung die Kalkkörner in unserm Melaphyr zu erklären, müfsten wir mit v. Richthofen (Umgeb. v. Predazzo etc. S. 254) in einigen Fällen eine völlige Schmelzung der Kalkstücke durch das Eruptivgestein annehmen.

e. Kalknatron-Feldspath (Andesin) aus dem Dioritporphyr von Fréjus (Dep. du Var.). Die Veranlassung zur Untersuchung dieses bereits mehrfach, namentlich auch durch Rammelsberg analysirten Plagioklases aus dem berühmten Gesteine vom südwestlichen Fufse des Gebirges Esterel war durch den Umstand gegeben, dafs Hr. Dr. Krantz im vorigen Jahre mehrere besonders frische Proben dieses Granito a mandola erhielt und mir zur Verfügung stellte. Diefs herrliche Gestein bildet bei Boulouris zwischen St. Raphael und der Rhede von Agay niedere gerundete Hügel, welche mehrere Quadratkilom. bedecken. Das Handstück, aus welchem zur Analyse die Krystalle ausgesucht wurden, stammte aus dem antiken römischen Bruche les petits Caux, am Ursprunge des Bachs von Boulouris. Die Andesitkrystalle, von denen einer fast 2 Centim. erreichte, waren sehr frisch, wasserhell; sie lösen sich zuweilen aus der Grundmasse heraus und zeigen sich dann deutlich begränzt von den Flächen *T*, *l*, *M*, *P*, *o*, *p*, *y*, *z*, *f*. Stets bemerkt man Zwillingsstreifen auf den Flächen *P*, in Folge der gewöhnlichen sogenannten Albitverwachsung. Solche polysynthetische Krystalle sind wiederum zuweilen zu sog. Carlsbader Zwillingen (Drehungsaxe die Verticale) verbunden. Auch bemerkte ich an einzelnen Krystallen eine Zwillingsstreifung auf *M*, parallel der Kante *P*: *M*, in Folge einer Verwachsung nach dem Gesetze »Drehungsaxe die in *P* liegende Normale zur Kante *P*: *M*.«

Spec. Gew. = 2,636 (bei 25°). Das Mineral verlor selbst bei anhaltender stärkster Hitze Nichts von seinem Gewichte.

	I.	II.		
Kieselsäure	58,03	—	58,03	Ox. = 30,949
Thonerde	(26,01)	26,64	26,64	12,439
Kalk	8,07	(7,87)	8,07	2,306
Kali	—	0,97	0,97	0,194
Natron	—	6,16	6,16	1,589
			99,87.	

Sauerstoffproportion 0,986 : 1 : 7,464.

Die neue Analyse stimmt sehr nahe mit den früheren, namentlich mit der von Rammelsberg überein und lehrt, dafs der Plagioklas aus dem Esterel-Porphyr als eine Mischung von 3 Gewth. Albit + 2 Gewth. Anorthit, oder von 4 Mol. Alb. + 5 Mol. Anorthit gedeutet werden kann, genau wie der vesuvische Andesin, siehe oben *a*). Ausführliche Mittheilungen über den Dioritporphyr von Fréjus, den »Porphyre bleu quartzifère« de Beaumont's verdanken wir Coquand in seiner wichtigen Arbeit »Description des terrains primaires et ignés du dép. du Var (Mém. d. l. soc. géol. d. Fr. II Ser. T. III, 2 partie p. 289—395; über den Porph. bleu, 369—379). Wie der Andesin vom Mulatto, so wird auch derjenige im Gestein von Fréjus von Hornblende begleitet, zu welcher Quarz in gerundeten Körnern und Dihexaëdern hinzutritt. Beide letztere Gemengtheile wechseln sehr in ihrer relativen Menge, namentlich der Quarz tritt zuweilen fast ganz zurück. Als Einschlufs der Plagioklaskrystalle fand ich sehr kleine rothe Körner, welche wahrscheinlich Granat sind. Coquand beobachtete in dem Bruche nahe der Campagne Aubert interessante Contacterscheinungen zwischen dem Porphyr und Kalkstein; letzterer soll an der Grenze krystallinisch geworden seyn und ausgeschiedene Krystalle von Magneteisen zeigen. Nach demselben verdienstvollen Forscher ist dieser Dioritporphyr das jüngste unter allen im Esterel auftretenden Gesteinen.

f. Kalknatron-Feldspath (Labrador) aus dem Diorite des Veltlins. Dies Gestein ist ein grofskörniges Gemenge von Plagioklas mit deutlicher Streifung und schwärzlichgrüner

Hornblende. Der Labrador ist, wenn frisch, bläulichweifs und durchscheinend; wenn etwas zersetzt, schneeweifs.

Spec. Gew. 2,690 (bei 20° C.) Glühverlust 0,67.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	55,15	—	55,15	Ox. 29,413
Thonerde	29,15	(29,97)	29,15	13,611
Kalk	9,90	(9,26)	9,90	2,829
Kali	—	0,80	0,80	0,136
Natron	—	5,23	5,23	1,350
			100,23.	

Sauerstoffproportion 0,951 : 3 : 6,483.

Diese Analyse weicht namentlich in Bezug auf die Kieselsäuremenge von der alten vermeintlichen Labradorformel (1 : 3 : 6) nicht unerheblich ab, während ihr durch eine Mischung gleicher Gewth. Albit und Anorthit besser entsprochen wird:

Kieselsäure 55,82; Thonerde 28,23; Kalk 10,045; Natron 5,905.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : 6,776.

Ein noch etwas befriedigenderes Resultat giebt die Annahme von 1 Mol. Albit + 2 Mol. Anorthit, nämlich:

Kieselsäure 55,43; Thonerde 28,49; Kalk 10,35; Natron 5,73.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : $6\frac{2}{3}$.

Bis vor wenigen Jahren nahm man bekanntlich an, dafs neben Hornblende wohl Oligoklas, nicht aber Labrador vorkäme. Es ist das Verdienst G. A. König's in Freiberg, durch eine Reihe genauer Analysen den Plagioklas der Diorite mehrerer Diluvialgeschiebe aus der Umgebung von Berlin, sowie desjenigen von Turdojak im Ural als Labrador erkannt zu haben (siehe G. A. König »Ueber einige Diorite« in Zeitschr. d. d. geol. Ges. Bd. XX, 365—388; 1868). Unser grofskörniges Gestein des Veltlins reiht sich demnach diesen Dioriten an. Das Gestein, aus welchem der untersuchte Plagioklas stammt, bildet grofskörnige Gänge

resp. gangähnliche Ausscheidungen im kleinkörnigen Diorite der Gegend von le Prese im oberen Veltlin[1]).

1) Wohl Jedem, welcher das obere Veltlin durchwandert hat, ist es aufgefallen, dafs dies Thal zwischen le Prese und Ceppina auf einer Strecke von 2 Wegestunden einer engen Felsenspalte gleicht, welche die beiden kesselförmigen Thalweitungen von Sondalo und Bormio verbindet. Jene Felsenge steht in naher Beziehung zu den krystallinisch körnigen, eruptiven Gesteinen, welche hier erscheinen, während sowohl ober- als unterhalb krystallinisch-schiefrige Massen, Gneifs und Glimmerschiefer die Thalgehänge bilden. Schon Necker erkannte sehr richtig, dafs das Auftreten der massigen Gesteine in der Thalenge von le Prese auf die untern Gehänge beschränkt ist, und dafs über denselben die Gneifs- und Schiefertafeln mit steilem Fallen sich erheben. Diefs Verhalten ist einigermafsen vergleichbar dem Auftreten der eruptiven Gesteine am Luganer See, durch dessen tiefen Einsturz Melaphyr, Porphyr und Granit entblöfst werden. Einer der bemerkenswerthesten Punkte des obern Veltlin's befindet sich oberhalb Sondalo zur Linken, unterhalb der Einmündung der Val di Rezzo. Betrachtet man den dunklen gerundeten Berg von der Strafse aus, so erscheinen fast zahllose weifse Linien, welche in nahe verticaler Richtung emporziehen. Alle diese Linien sind dichtgeschaarte Gänge, h. 4 streichend, $\frac{1}{10}$ bis 1 Meter mächtig, welche aus einem Gemenge von weifsem bis bläulichweifsem Feldspath (Oligoklas) und Turmalin bestehen. In andern Gängen gesellt sich Quarz hinzu; andere wieder bestehen nur aus Quarz. Die Hauptmasse des Bergs ist kleinkörniger Diorit; diejenigen Partien, welche an die Feldspathgänge gränzen, fand ich an mehreren Stellen grobkörnig. Der unter *c* aufgeführte Oligoklas, dessen Muttergestein einen erratischen Block bei le Prese bildete, stammt wohl unzweifelhaft aus einem den beschriebenen ähnlichen Gange her. — Das herrschende Gestein der Thalenge ist Diorit, fein- bis kleinkörnig. In diesem kommen unregelmäfsige Gänge eines grofskörnigen Diorits vor, es ist das Gestein, welches den Labrador zur Analyse *f* geliefert hat. Der Diorit geht durch Aufnahme von Diallag in Gabbro über, welcher in einer herrlichen grofskörnigen Varietät auf der rechten Thalseite über le Prese auftritt. Die in den Sammlungen verbreiteten Stücke rühren von einigen grofsen Blöcken her, welche am steilen Abhange liegen. Oberhalb le Prese herrschen in mannichfacher Ausbildung dioritische Gesteine: bald kleinkörnig aus Labrador und Hornblende bestehend, bald schiefrig und hornblendreich. Zuweilen tritt auch rother Granat und Cyanit ein. Das Auftreten des Granats ist recht merkwürdig; bald als unwesentlicher Gemengtheil mit Glimmer und Hornblende, bald so überwiegend, dafs das Gestein nur aus Plagioklas und Granat besteht. Dieser Reichthum an Granat tritt gleichsam haufenweise auf. An einem gigantischen Felsblocke sah ich das Gestein hier vorzugsweise aus Plagioklas und Granat gebildet, dort

Die schwärzlichgrüne Hornblende, der andere wesentliche Gemengtheil des Gesteins, bildet zuweilen Körner von mehr als einen Cubikzoll Gröfse, und ist dadurch merkwürdig, dafs sie ausfer der doppelten Spaltbarkeit parallel den Flächen des vertikalen Prismas von (etwa 124° noch eine dritte, vollkommnere besitzt, welche dem Orthopinakoid (Querfläche) parallel geht. Auf dieser Fläche neigt die Farbe in's Braune, und der Glanz nähert sich zuweilen dem halbmetallischen. Wie die Hornblende von le Prese hat auch die Arfvedsonit-Hornblende aus dem Syenite des Langesundfjords (Norw.) drei deutliche Spaltungsrichtungen. Die dritte, einzelne, geht aber bei letzterer parallel dem Klinopinakoide (Längsfläche). Ich bestimmte das spec. Gew. der Veltliner Hornblende = 3,203 (bei $19\frac{1}{2}^{0}$) und folgende Bestandtheile: Kieselsäure 44,35; Thonerde 7,82; Eisenoxyd (nebst FeO) 18,03; Kalk 10,45; Magnesia 13,56. (Vergl. auch Kudernatsch's Analyse, s. Rammelsberg, Mineralchemie, S. 492). Der erhebliche Verlust, welchen diese bereits vor längerer Zeit ausgeführte Analyse ergiebt, erklärt sich vielleicht durch das Vorhandensein von Alkalien, auf welche

aus Plagioklas, Hornblende und Glimmer. Die Granate sind meist nur 2^{mm}, zuweilen indefs über 1 Centim. grofs. Eigenthümlich sind in der Gegend von le Prese mehrere untergeordnete Felsmassen, welche dem herrschenden feinkörnigen Diorit eingelagert sind, und durch ihre röthlich braune Oberfläche sich von dem schwärzlichgrauen umgebenden Gesteine unterscheiden. Diese Partien, welche linsenförmige Gestalt bei einer Ausdehnung von 30 bis 100^{m} besitzen, sind an den steilen bis senkrechten Gehängen recht auffallend. Das Gestein dieser linsenförmigen Felsmassen ist ein derber Feldspath (Plagioklas) mit wenig Granat, Glimmer und einem cyanitähnlichen Mineral; aufserdem ist das Gestein mit Eisenkies imprägnirt, welcher durch seine Verwitterung der Oberfläche jener Partien die röthlichbraune Farbe verleiht. An den scharfbezeichneten Gränzen der verschiedenfarbigen Gesteine hat man vor längerer Zeit, wie mehrere Versuchsörter beweisen, Bergbau getrieben, dem Vernehmen nach auf Gold. – Zwischen Sondalo und Ceppina, d. h. auf jener ganzen durch das Auftreten krystallinisch-körniger Gesteine bezeichneten Strecke fand ich weder Syenit noch Granit. Die Angabe des Vorkommens dieser Gesteine in der bezeichneten Gegend beruht auf einer Verwechslung mit Dioriten.

die Untersuchung nicht gerichtet wurde. Interessante Gemengtheile unseres grofskörnigen Diorits sind Kalkspath und Zirkon (welche ich bereits vor 7 Jahren beobachtete), Titaneisen und Diallag [1]).

1) Der Kalkspath findet sich in marmorähnlichen, bis zollgrofsen Aggregaten von schneeweifser Farbe. Ich möchte denselben ebensowenig wie den zuweilen in den Graniten vorkommenden Kalkspath als ein Product späterer Zersetzung des Gesteins ansehen. Vielmehr scheinen gewisse Hohlräume plutonischer Gesteine erst dadurch entstanden, dafs der Kalkspath aus ihnen entfernt wurde, welche Ansicht Hr. Websky aussprach, als er die Güte hatte, mir eine grofse Granitdruse von Striegau zu zeigen. Für einzelne Hohlräume der Laacher Auswürflinge habe ich früher eine ähnliche Ansicht zu begründen gesucht. — Der Zirkon bildet fleischrothe prismatische Krystalle, welche eine Combination der beiden quadratischen Prismen, der Grundform $(a:a:c)$, P, dem spitzeren Octaëder gleicher Ordnung $(\frac{1}{2}a:\frac{1}{2}a:c)$, $2P$, sowie des Dioctaëders $(a:\frac{1}{3}a:c)$, $P3$ bilden. Die Krystalle des Zirkons, welche bei einer Dicke von 1 bis 2^{mm} eine Länge von 20^{mm} erreichen, sind theils im Labrador, theils im Kalkspath eingewachsen. Der Zirkon, obgleich auf so mannichfachen Lagerstätten (s. Tamnau, Ztschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. VI, S. 250; 1854) vorkommend, war dennoch früher in Gesteinen der Grünstein-Familie nicht bekannt. G. Rose beschrieb zuerst ein solches Vorkommnifs »Ueber Zirkon in dem Hypersthenit des Radauthals bei Harzburg« (Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XXII, S. 754; 1870. — Titaneisen ist unserem Gesteine nur in geringer Menge eingemengt. — Zuweilen gesellt sich zur Hornblende auch Diallag und so geht unser Diorit in Gabbro, in das berühmte Diallaggestein von le Prese über. Der Erste, welcher dies Gestein erwähnt und beschreibt, war *Necker de Saussure* »*Sur l'Hypersthène et la Syénite hypersthénique de la Valentine*« *in Bibl. univ. de Genève, XLII*, (1823), vergl. auch G. Rose »Ueber die Grünsteinfamilie« Pogg. Ann. Bd. 34 (1835).

Spec. Gew. des Diallags von le Prese = 3,271 (bei $19\frac{1}{2}^0$). Die Analyse ergab:

Kieselsäure	51,46	Ox. = 27,445
Thonerde	1,31	0,611
Eisenoxydul	15,94	3,542
Kalk	21,14	6,040
Magnesia	10,13	4,052
	99,98.	

Sehen wir von der Thonerde ab, indem wir dieselbe mit Rammelsberg nicht als zur Silicatmischung gehörig, vielmehr als »angelagertes Molecül« betrachten, so verhält sich der Sauerstoff, welchen wir

g. Kalknatron-Feldspath (*Labrador*) aus dem *Porphyrit des Tannbergsthals* (unfern Schöneck im sächsischen Voigtlande). Die bis 3 Centim. grofsen, fast wasserhellen Krystalle dieses Plagioklas werden begleitet von rothem Orthoklas in 1 bis 4 Centim. messenden Krystallen, von röthlichgrauen, 1 bis $1\frac{1}{2}$ Centim. grofsen, runden Quarzkörnern, dazu Eisenkies. Diese Gemengtheile liegen nebst zahlreichen weifsen Kalkspathkörnern in einer schwärzlichgrauen, fast dichten, halbharten Grundmasse[1]).

Spec. Gew. 2,711 (bei 20° C.). Glühverlust 0,65.

uns mit den Basen verbunden denken, zu demjenigen der Kieselsäure fast genau $= 1:2$, entsprechend der Formel RO, SiO_2. Der Diallag zeigt zuweilen regelmäfsige Umrisse, welche dem rectangulären Prisma (Ortho- und Klinopinakoïd), sowie dem gewöhnlichen schiefen Prisma (Hemioctaëder) des Augits angehören. Die Farbe ist lichtbräunlich mit einem schönen metallischen Glanz auf der Oberfläche. Die Gröfse der Diallagkörner ist zuweilen erstaunlich. In der Sammlung zu Florenz sah ich ein solches von le Prese, welches 12 Centim. maafs. Sehr bemerkenswerth erscheint es, dafs zuweilen Diallag und Hornblende mit einander verwachsen sind, eine Thatsache, welche zuerst von G. Rose beobachtet wurde. Die Verwachsung erfolgt in der Weise, dafs beide Krystalle in paralleler Stellung sich befinden. Zuweilen sind an einen gröfseren Hornblendkrystall nur wenige kleine Diallagpartien angewachsen; oft indefs bildet die Hornblende eine Hülle um den Diallagkern. Leicht kann man Spaltungsstücke darstellen, welche theils aus Diallag, theils aus Hornblende bestehen. Die Spaltfläche, parallel dem Orthopinakoïd, setzt zwar aus dem Diallag in die Hornblendmasse fort, wird aber, die Gränze überschreitend, merkbar unvollkommener. Zugleich stellen sich in der Hornblende die beiden andern Spaltungsrichtungen ein, welche an der Diallaggränze plötzlich abstofsen. Die Gränze selbst erscheint scharf, so dafs ich an eine Umänderung des Diallags in Hornblende hier nicht glauben möchte, um so weniger, da die Hornblende, wo sie sich nicht verwachsen zeigt, ihre gewöhnliche Ksystallform deutlich erkennen läfst.

1) Bei mikroskopischer Betrachtung eines Dünnschliffs stellt sich die Grundmasse als ein körnig-krystallinisches Aggregat dar von Plagioklas, Augit, Glimmer und sehr vielen Serpentinpunkten. Die Quarzkörner für einen mehr accessorischen Gemengtheil haltend, habe ich das merkwürdige Gestein Porphyrit genannt, da es von den Quarzporphyren sich in seinem ganzen Habitus sehr unterscheidet.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	53,61	—	53,61	Ox. 28.592
Thonerde	(30,21)	29,68	29,68	13,858
Kalk	10,96	(10,75)	10,96	3,131
Kali	—	1,15	1,15	0,195
Natron	—	4,36	4,36	1,125
			99,76.	

Sauerstoffproportion 0,964 : 3 : 6,190

Die Mischung kommt zwar der durch die bisherige Labradorformel verlangten ziemlich nahe; dennoch ist die Uebereinstimmung nicht genügend. Auch hier erhalten wir, wie bei den oben aufgeführten Plagioklasen eine befriedigendere Erklärung durch Annahme einer Mischung von 3 Gew. Albit + 4 Anorthit = Kieselsäure 54,00; Thonerde 29,46; Kalk 11,48; Natron 5,06; Sauerstoffproportion 1 : 3 : 6,261.

Ein fast genau gleiches Resultat erhalten wir durch Annahme einer Mischung von 2 Mol. Albit + 5 Mol. Anorthit nämlich:

Kieselsäure 54,02; Thonerde 29,45; Kalk 11,46; Natron 5,07.

Sauerstoffproportion $1 : 3 : 6\frac{2}{7}$.

Die Zwillingskante $P : \underline{P}$ wurde = 172° 0′ bestimmt. — An einem der beiden mir vorliegenden Handstücke dieses Porphyrits findet sich eine regelmäfsige Verwachsung von Labrador und Orthoklas und zwar umschliefst der letztere als eine etwa 1^{mm} dicke Hülle, einen 2 Centim. grofsen Labradorkrystall. Das Gestein aus dem Tannbergsthal verdient wohl das Interesse der Petrographen, da in demselben zum ersten Male Orthoklas und Quarz zusammen mit Labrador nachgewiesen wurden. Jedes der genannten Mineralien ist in grofsen, zahlreichen Krystallen und Krystallkörnern vorhanden. Unter den vermeintlichen Gesetzen, von denen man glaubte, dafs sie die Association der Mineralien in den Felsarten beherrschten, war das gegenseitige Sichausschliefsen des Feldspaths und Labradors eines der-

jenigen, welches am längsten seine Geltung behauptet hat. — Das Tannbergsthal ist eines der Ursprungsthäler der Zwickauer Mulde und liegt zwischen Eibenstock und Schöneck, etwa ½ Stunde nördlich des Schneckensteiner Topasfelsens. Die Sektion XVI der geogn. Karte des Königr. Sachsen von C. Fr. Naumann zeigt auf der westlichen Seite des Tannbergsthals zwei im Granitgebiet emporbrechende Basaltkuppen.

h. Kalknatron-Feldspath (Labrador) aus Dolerit vom *Hafnefjörd* in Island. Forchhammer bezeichnete mit dem Namen Hafnefjordit einen Plagioklas, welcher mit Augit eine doleritische Lava, die sogenannte Klöftlava von Island konstituirt, und für welchen er folgende eigenthümliche Zusammensetzung gefunden hatte: Kieselsäure 61,22; Thonerde 24,64; Eisenoxyd 2,40; Kalk 8,82; Magnesia 0,36; Natron 2,56 (aus dem Verlust); Kali — eine Spur. (Journ. f. pract. Chemie XXX, S. 389, (1842).

Diese Analyse Forchhammer's läfst sich mit der Ansicht isomorpher Mischungen von Albit und Anorthit in keiner Weise vereinigen. Es würde nämlich im Gehalt von 61,3 p.C. Kieselsäure entsprechend einer Mischung von 5 Gewth. Albit + 2 Anorthit, erheischen: Thonerde 24,53; Kalk 5,74; Natron 8,43, Werthe, welche allzusehr von jener Analyse abweichen. Ein so hoher Kieselsäuregehalt schliefst den gefundenen hohen Kalkgehalt aus. Entweder die bisher bewährte Theorie Tschermak's erleidet hier eine Ausnahme, wodurch sie hinfällig würde, oder es liegt irgend ein Irrthum in den Resultaten der Analyse vor. Meinem Wunsche, durch eine neue Untersuchung diese Frage zu entscheiden, kam Geh. Rath G. Rose in dankenswerther Weise entgegen, indem er mir ein Stück der fraglichen doleritischen Lava, welches er im Jahre 1863 von Forchhammer selbst erhalten hatte, zur Verfügung stellte. Das Gestein, dessen Identität mit dem Hafnefjordit-Dolerit demnach nicht bezweifelt werden kann, besteht in nahezu gleicher Menge aus braunem Augit (in einfachen und Zwillingskrystallen der gewöhnlichen Combination) und aus

wasserhellem Plagioklas in tafelförmigen Krystallen. Die Gröfse der beiden Gemengtheile beträgt etwa 1mm. In geringerer Menge sind vorhanden Magneteisen und einzelne sehr feine Apatitprismen. Das Aussuchen des Materials war eine überaus mühevolle Arbeit; es wurden zu den beiden Analysen Mengen von 0,620 und 0,890 grm. verwandt.

Spec. Gew. nach Forchhammer, bei 3° C. = 2,729. Glühverlust 0,07.

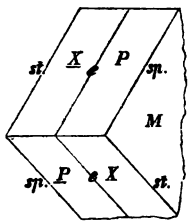
	I	II	Mittel	
Kieselsäure	54,23		54,23	Ox. = 28,923
Thonerde	29,64	nicht best.	29,64	13,840
Kalkerde	12,13	11,90	12,01	3,431
Magnesia	0,11	—	0,11	0,044
Kali	—	Spur	Spur	
Natron	—	4,41	4,41	1,138
			100,40.	

Sauerstoffproportion 1,000 : 3 : 6,269.

Dieser Plagioklas ist demnach ein Labrador und schliefst sich nahe an denjenigen aus dem Porphyrit des Tannbergsthals an. Wir würden deshalb auch hier eine Mischung von 3 Gewth. Albit + 4 Gewth. Anorthit (oder aus 2 Mol. Albit + 5 Mol. Anorthit) anzunehmen haben.

Welch eine Bewandtnifs es mit der Analyse Forchhammer's habe, ist nicht leicht zu sagen. Kaum statthaft erscheint die Annahme, dafs diesem ausgezeichneten Mineralogen und Chemiker dasselbe Material zur Analyse wie mir, nämlich die sorgsamst ausgesuchten Krystallsplitterchen der Grundmasse gedient haben. Vielmehr möchte ich vermuthen, dafs sein Material den Gesteinsdrusen entnommen war, und vielleicht ein Mineralgemenge für reinen Plagioklas gehalten wurde. Da meiner Untersuchung zufolge das den Dolerit vom Hafnefjord konstituirende Mineral sich durch Nichts vor den Labradoren auszeichnet, so kann der Name Hafnefjordit nun ganz in Wegfall kommen. — Unser Dolerit enthält in Drusen zuweilen den Labrador auskrystallisirt. Ich untersuchte einen solchen etwa 1½mm

grofsen Krystall oder vielmehr Krystallspitze, ein dünnes dreiseitiges Zwillingstäfelchen, s. die nebenstehende Figur.



Die Verwachsung ist nach einem bisher nicht beobachteten [1]) Gesetze gebildet, nämlich »Drehungsaxe ist die in der Fläche *M* liegende Normale zur Verticalaxe, oder die in *M* liegende Horizontale.« An unserer Krystallspitze erscheint keine Spur des verticalen rhomboïdischen Prismas; die Flächen *P* und *x* schneiden sich in scharfer Kante. Charakteristisch für unsern Zwilling ist, dafs nicht nur die Flächen *P* und $\underline{x}$ oben, sondern auch *x* und $\underline{P}$ unten einspringende Winkel bilden; zudem haben die zur Zwillingskante zusammenstofsenden Flächen eine gleichsinnige Neigung, oben $\underline{P}:x$ zur Linken, unten *x* und $\underline{P}$ gleichfalls zur Linken An dem in unserer Figur zur Rechten liegenden Krystallindivid wurden noch die Flächen *n* und *o* beobachtet. — Die vorliegende Verwachsung hat Aehnlichkeit mit jener anderen »Drehungsaxe die Verticale,« welche ich an den Plagioklasen vom Vesuv beschrieb, zugleich hervorhebend, dafs aufser der damals beobachteten Zwillingsbildung noch eine andere möglich sei, deren Kennzeichen angegeben wurden, s. diese Mitth. Forts. VIII, No. 36, Ann. Bd. 138, S. 475. Diese finden sich nun hier vollkommen bestätigt. Der Un-

1) In seiner neuesten, schätzenswerthen Arbeit »Feldspathstudien« (Neues Jahrb. f. Min. Jahrg. 1871, S. 598), führt zwar Streng dies Gesetz auf (S. 617; als 8.) mit der Angabe: »Kommt nach G. Rose in Doppelzwillingen des Periklin vor, Pogg. Ann. Bd. 129, S. 13, Fig. 8.«; eine Vergleichung der betreffenden Arbeit G. Rose's lehrt indefs, dafs es sich dort eigentlich nur um eine Betrachtung der gegenseitigen Lage der vier Individuen eines Albit-Doppelzwillings (zwei Zwillinge nach dem gewöhnlichen Albitgesetze verbinden sich nach dem Gesetze »Zwillingsaxe *c*«) handelt. Von jenen 4 Individuen haben allerdings die beiden äufseren oder die beiden inneren die oben bezeichnete gesetzmäfsige Stellung. Indefs ist diese hier doch nur aus der Combination zweier andern Verwachsungsgesetze abgeleitet.

terschied beider Gesetze tritt durch eine Vergleichung leicht hervor:

Drehungsaxe die

Verticale c	Normale zur Axe c in M
Beide neben einanderliegenden Flächen P und $\underline{x}$ (oder x und $\underline{P}$) bilden spitze (oder stumpfe) Kanten mit M resp. $\underline{M}$. Die einspringenden Kanten $P:\underline{x}$ und $\underline{x}:P$ liegen an dem einen Ende der Verticalen c, die ausspringenden an dem andern Ende. Die Zwillingskante $P:\underline{x}$ $(x:\underline{P})$ ist nicht sehr stumpf.	Von zwei neben einander liegenden Flächen P und $\underline{x}$ (oder x und $\underline{P}$) bildet die eine mit der Längsfläche M eine stumpfe, die andern eine scharfe Kante. An demselben Ende der Axe c bildet $P:\underline{x}$ vorne eine einspringende, hinten eine ausspringende Kante. Die Zwillingskante $P:\underline{x}$ $(x:\underline{P})$ ist sehr stumpf.

Annähernde Messungen mit dem kleinen Goniometer und naher Lichtquelle ergaben folgende Winkel:

$P:M = 84°\,35'$ $\quad P:\underline{x} = 176°\,30'$

$\underline{P}:\underline{M} = 84\ \ 45$ $\quad \underline{P}:\underline{x} = \ \ 50\ \ 25$

$\underline{x}:M = 88\ \ 10.$

Durch vorstehende Analyse des Isländischen Plagioklas hat sich demnach statt einer vermutheten Ausnahme eine neue Bestätigung der Tschermak'schen Ansicht ergeben.

In allen bisher aufgeführten Kalknatron-Feldspathen haben wir nur geringe Mengen von Kali (zwischen einer Spur und 1,2 p. C.) nachweisen können, welche wir als der Albitmischung zugehörig betrachten durften. Die folgende Analyse wird uns indefs einen kalireicheren Plagioklas kennen lehren.

i. Plagioklas (Oligoklas) aus dem Basalt des Hartenberg's im Siebengebirge. In unsern rheinischen Basalten kommen zuweilen bis über zollgrofse Ausscheidungen eines triklinen

Feldspaths vor, welche bisher für Labrador gehalten wurden. Die Fläche der vollkommensten Spaltbarkeit (*P*) ist mit einer äufserst feinen Streifung geziert. Das zur Untersuchung benutzte Vorkommnifs zeichnete sich durch Gröfse der Plagioklasmasse und vergleichsweise Reinheit aus. Dennoch verrieth die etwas graue Färbung und noch mehr die mikroskopische Untersuchung, dafs eine geringe Menge der Grundmasse des Gesteins der Feldspath-Ausscheidung beigemengt ist, und demnach das Resultat der Analyse stört, wie sich auch aus dem Eisen und der Magnesia ergiebt, welche der Feldspathmischung nicht angehören. Gemengtheile des Basalts sind Augit, Olivin, Magneteisen:

Spec. Gew. 2,632 (bei 18° C.). Glühverlust 0,43 p.C.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	63,58	—	63,58	Ox. 33,909
Thonerde	21,81	21,80	21,81	10,183
Eisenoxyd	nicht best.	0,66	0,66	0,198
Kalk	2,48	2,15	2,32	0,662
Magnesia	0,87	1,03	0,95	0,380
Kali	—	3,65	3,65	0,620
Natron	—	6,84	6,84	1,765
			99,81.	

Sauerstoffproportion 1,008 : 3 : 9,993.

In zweifacher Weise können wir diese Analyse deuten, indem wir entweder eine Mischung aus Albit, Anorthit und Orthoklas annehmen, oder eine solche aus einem kalireichen Albit und Anorthit. Im ersteren Falle wird unserer Analyse annährend genügt durch eine Mischung von 5 Gewth. Albit, 1 Anorthit, 2 Orthoklas, welche ergiebt: Kieselsäure 64,41; Thonerde 21,47; Kalk 2,52; Kali 4,23; Natron 7,37; Sauerstoffproportion 1 : 3 : 10,284.

Nach Molecülen gemischt würden wir anzunehmen haben 8 Mol. Albit + 3 Anorthit + 3 Mol. Orthoklas [1]):

1) Während zwischen den Molecülen von Albit und Anorthit kein einfaches Gewichtsverhältnifs stattfindet, wiegen 2 Mol. Anorthit genau so viel wie 1 Mol. Orthoklas.

Kieselsäure 64,42; Thonerde 21,42; Kalk 2,55; Kali 4,21; Natron 7,40.

Sauerstoffproportion = 1 : 3 : $10\frac{1}{7}$.

Im zweiten Falle führt das Alkalienverhältnifs der Analyse zu der Annahme eines Albits, welcher auf 3 Mol. Natrium, 1 Mol. Kalium enthält, und welcher demnach folgende procentische Zusammensetzung besitzen würde: Kieselsäure 67,57; Thonerde 19,29; Kali 4,41; Natron 8,73. Wenn 6 Gewth. dieses Albits mit 1 Gewth. Anorthit sich mischen, so erhalten wir eine, dem Plagioklas vom Hartenberge ähnliche Zusammensetzung: Kieselsäure 64,07; Thonerde 21,80; Kalk 2,87; Kali 3,78; Natron 7,48; Sauerstoffproportion = 1 : 3 : 10,07.

Geben wir der Mischung nach Molecülen den Vorzug, so müssen wir verbinden, 3 Mol. Albit + 1 Anorthit.

Kieselsäure 63,93; Thonerde 21,90; Kalk 2,98; Kali 3,76; Natron 7,53; Sauerstoffproportion 1 : 3 : 10.

Welche Auffassung die naturgemäfsere ist, eine Mischung der drei Feldspathspecien oder die Annahme eines kalihaltigen Albits — wage ich nicht zu entscheiden. Die Lösung dieser schwierigen Frage mufs wohl einer speciellen Untersuchung der kalireichen triklinen Feldspathe vorbehalten bleiben. Zur Vergleichung mit dem Plagioklas vom Hartenberge können die sehr ähnlich zusammengesetzten von Deville untersuchten Oligoklaskörner aus dem Trachyt von Teneriffa dienen. Schliefslich stellen wir in einer Tabelle die Resultate der 9 Analysen zusammen. Die kleingedruckten Zahlen in den Colonnen der Kieselsäure etc. bezeichnen die aus der angenommenen Molecular-Mischung berechneten Werthe.

	Spec. Gew.	Kieselsäure	Thonerde	Kalk	Kali	Natron	Magnesia	Eisenoxyd	Summa	Alb. Moleküle	Anorth. Moleküle	Formel
a	2,647	58,53 58,48	26,55 26,49	6,43 8,02	0,89	7,74 7,01	—	—	100,14	4	5	$Na_6 Ca_5 Al_{16} Si_{34} O_{104}$
b	2,611	63,06 63,23	23,27 23,22	4,16 4,22	0,62	8,93 9,33	—	—	100,03	2	1	$Na_4 Ca Al_6 Si_{14} O_{40}$
c	2,632	64,58 64,12	23,08 22,62	3,49 3,52	0,62	8,98 9,74	—	—	100,65	5	2	$Na_{10} Ca_3 Al_{14} Si_{34} O_{96}$
d	2,663	60,35 59,73	25,45 25,59	5,14 6,97	1,21	7,63 7,71	0,03	—	99,81	1	1	$Na_2 Ca_1 Al_4 Si_8 O_{24}$
e	2,636	58,03 58,48	26,64 26,49	8,07 8,02	0,97	6,16 7,01	—	—	99,87	4	5	$Na_6 Ca_5 Al_{16} Si_{34} O_{104}$
f	2,690	55,25 55,43	29,15 28,49	9,90 10,35	0,80	5,23 5,73	—	—	100,23	1	2	$Na_2 Ca_2 Al_6 Si_{10} O_{32}$
g	2,711	53,61 54,02	29,68 29,45	10,96 11,46	1,15	4,36 5,07	—	—	99,76	2	5	$Na_4 Ca_5 Al_{14} Si_{22} O_{72}$
h	2,729	54,23 54,02	29,64 29,45	12,01 11,46	Spur	4,41 5,07	0,11	—	100,40	2	5	$Na_4 Ca_5 Al_{14} Si_{22} O_{72}$
i	2,632	63,58 63,93	21,81 21,90	2,32 2,98	3,65 3,76	6,84 7,43	0,95	0,66	99,81	3	1	$K_3 Na_9 Ca_2 Al_{16} Si_{40} O_{112}$

Die obigen Formeln sollen, wie selbstverständlich, keine Constitutionsformeln seyn. In Bezug auf die Mischung i ist zu bemerken, dafs die Formel verdoppelt wurde, um das Verhältnifs der Alkalien in ganzen Atomzahlen auszudrücken. Ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehrt wohl in überzeugender Weise die Richtigkeit der Ansicht, welche die Kalknatron-Feldspathe als isomorphe Mischungen von Albit und Anorthit betrachtet. Wollten wir jene Ansicht nicht adoptiren, auf welche unlösbaren Schwierigkeiten würden wir stofsen, wenn wir versuchen wollten, die analysirten Plagioklase als eigentliche Species anzusehen.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

V. *Zur Theorie der Körperfarben;* *von W. Stein,*

Prof. der Chemie am K. Polytechnicum zu Dresden.

Zur Aufstellung einer umfassenden Theorie der Körperfarben fehlen zwar zur Zeit noch die wichtigsten Unterlagen; eine theoretische Erklärung der wenigen von mir constatirten Thatsachen auf diesem Gebiete glaube ich dessenungeachtet versuchen zu dürfen. Ich gehe dabei von der mehr und mehr Boden gewinnenden Ansicht aus, dafs das Licht, ähnlich der Wärme, nur eine besondere Art der Atombewegung ist. Wärme und Licht können nun, wie die Erfahrung lehrt, unter Umständen in einander übergehen, welche es wahrscheinlich machen, dafs ihre Verschiedenheit in der gröfsern oder geringern Schnelligkeit und Regelmäfsigkeit der Bewegung beruht. Führt man z. B. einem festen Körper eine viel gröfsere Menge von Wärme zu, als zur Ausdehnung in Form von Kraft verbraucht wird, so dient der Ueberschufs dazu, die Atome in immer schnellere Bewegung zu versetzen, bis die sogenannte Weifsgluth einge-

treten ist, was unzweifehaft in dem aufeinander folgenden Auftreten von verschiedenfarbigem Lichte sich erkennen läfst. Dieser Uebergang von Wärme in Licht ist höchst wahrscheinlich die hauptsächlichste Ursache des Wärmeverlustes, der durch die sogenannte strahlende Wärme stattfindet. Es erscheint wenigstens *a priori* als nothwendig, dafs die in Licht übergehende Wärme als solche ebenso verschwindet wie diejenige, welche eine Umwandlung in Kraft erleidet. Wie in dem angeführten Beispiele Wärme in Licht, so geht umgekehrt Licht in Wärme über, wenn ein weifsglühender Körper langsam erkaltet, indem die schnelleren Schwingungen des weifsen Lichtes in die langsameren des gelben und rothen Lichtes übergehen, bis zuletzt auch dieses verschwindet.

Die Ansicht, von der ich ausgegangen bin, nöthigt zu der ganz naturgemäfsen Annahme, dafs die Atmosphären der Sonne und der Planeten im Zusammenhange stehen. Die von der selbstleuchtenden Sonne ausgehenden Schwingungen theilen sich den leichtbeweglichen Atomen der Planetenatmosphären mit und treffen schliefslich auf Körper, deren Atome schwerer beweglich sind. Von diesen werden sie in der Hauptsache entweder unverändert oder mit verändertem Tempo zurückgeworfen (undurchsichtige weifse oder farbige Körper), oder sie werden aufgenommen und mit gleicher oder modificirter Bewegung fortgepflanzt (durchsichtige farblose Körper). Einfacher dürfte man vielleicht sagen, die Atome der von den genannten Schwingungen erregten Körper gerathen entweder in stehende oder fortschreitende Wellenbewegung.

Dafs die Atome der Luft und gasförmigen Körper überhaupt vorzugsweise geeignet seyn müssen, in Lichtschwingungen versetzt zu werden, läfst sich aus der Natur der Gase folgen. Damit scheint jedoch nicht im Einklang zu stehen, dafs ihnen die Fähigkeit leuchtend zu werden, abgeht. Indessen ist der Widerspruch nur ein scheinbarer. Wenn es nämlich keines Beweises bedarf, dafs die Lichtschwingungen eines einzelnen Atomes für uns unmerkbar sind,

da wir sonst die Atome sehen würden, so folgt von selbst, dafs zur Hervorbringung einer Lichtwirkung die vereinigten Schwingungen von Atomenaggregaten erforderlich sind, welche auf einem Raume zusammenwirken, der in einem bestimmten Verhältnisse zur lichtempfänglichen Oberfläche unseres Sehorganes steht. Nur solche Aggregate sind mit blofsem Auge sichtbar, und mögen der Kürze wegen *optische Molecüle* heifsen. Ist nun der Abstand der einzelnen Atome eines Körpers von einander so grofs, dafs die erforderliche Anzahl derselben auf jenem Raume nicht zur Wirkung kommen kann, so ist der Körper nicht fähig, optisch Molecüle zu bilden, er ist überhaupt nicht sichtbar. Diefs ist der Fall mit der Luft und den incoërciblen Gasen überhaupt.

Die optischen Molecüle bilden die kleinsten Gröfsen, welche bei Beurtheilung der Körperfarben in Betracht kommen können, und man hat deren elementare und zusammengesetzte (gemischte) zu unterscheiden. Hervorzuheben ist hierbei zugleich, dafs die Molecularfarbe häufig verschieden ist von der Körperfarbe, doch soll darauf jetzt noch nicht näher eingegangen werden. Die gemischten Molecüle sind entweder atomistisch (chemisch verbunden) oder molecular gemischt. Nur mit den letzteren, welche der Forschung am zugänglichsten sind, habe ich mich bis jetzt beschäftigt. Dieselben sind entweder Gemische von farbigen mit andersfarbigen, oder von farbigen mit weifsen Molecülen. Die Veränderungen, welche durch Mischung zweier einfacher Farben, oder einer einfachen, oder zweitheiligen Farbe mit Weifs entstehen, sind so leicht vorauszusehen und zu verstehen, dafs es überflüssig seyn würde, sich hier damit zu beschäftigen. Dagegen bieten die Mischungen dreitheiliger Farben mit Weifs ein um so gröfseres Interesse dar, als die dabei vorgehenden Veränderungen bis jetzt unerklärlich waren.

Zu den dreitheiligen Farben gehören Braun und Schwarz, denn sie enthalten, wie das Weifs, die farbigen Elemente Blau, Gelb und Roth, nur in verschiedener quantitativer

Mischung. Streng genommen mufs hiernach auch das Weifs als dreitheilige Farbe aufgefafst werden und zwar ist es die neutrale Mischung der genannten Elementarfarben, während im Braun das Roth oder Gelb, im Schwarz das Blau vorherrscht. Man ist zwar gewöhnt, das Schwarz nur als Mangel anzusehen und für das Interferenzschwarz mag diefs zugegeben werden, für das Schwarz als Körperfarbe aber ist es nicht der Fall. Mangel an Licht ist dieses nur insofern, als ihm Etwas zur Ergänzung des weifsen Lichtes fehlt, d. h. in demselben Sinne, wie jedes farbige Licht. Wie man mit Hülfe der Farbenscheibe Weifs durch innige Mischung seiner Elemente herstellen kann, so läfst sich auch das Schwarz mischen und wird thatsächlich schon längst in der Färberei durch eine Mischung seiner Elemente im richtigen Verhältnisse erzeugt. Noch directer erhielt ich Schwarz mit Hülfe von Mineralfarben, indem ich u. A. 4,5 Gramm Ultramarinblau, 6,0 gelbes Uranoxyd und 1,0 Mennige mit Wasser oder Weingeist zu einem Brei anrührte. Jeder, dem ich diese Mischung im ersten Zustande zeigte, erkannte sie für Schwarz an; trocken jedoch hatte sie nur eine schmutzig violette Farbe. Die Erklärung dieser Erscheinung scheint darin zu liegen, dafs von den Bestandtheilen der, nur körperlichen trockenen Mischung die Farbenerscheinungen zum Theil einzeln zum Auge gelangen. Indem sie aber auf die Atome des Wassers oder Weingeistes übertragen werden, vereinigen sich die verschiedenen Bewegungen zu einer einzigen mittleren, die nun allein auf das Auge wirkt. Das Wasser vermittelt die moleculare Mischung.

Wie nun im Thonerde-Ultramarin das schwarze Schwefelaluminium mit dem weifsen Silicate, oder im Kobalt-Ultramarin das schwarze Kobaltoxyd mit der weifsen Thonerde eine blaue Farbe liefert, so ging auch das obige Gemisch in Blau über, wenn ich einen weifsen Körper, nämlich kohlensauren Baryt oder Schwerspath mit Wasser dazu mischte. Durch moleculare Mischung von Schwarz mit Weifs wird also, wie hieraus ersichtlich ist, ersterem Gelb und Roth entzogen, und diefs erklärt sich, wie ich glaube, am einfach-

sten auf folgende Weise: Schwarz und Weifs stellen zwei verschiedene Arten der Bewegung dar, welche in dem Gemische unter einander in Wechselwirkung treten und von denen thatsächlich die dem Weifs entsprechende vorherrscht. Unterliegen diese Bewegungen, wie nicht zu bezweifeln ist, denselben Gesetzen, wie alle andern, so müssen sie sich zu einer Resultante vereinigen, welche nach der Seite der vorherrschenden Bewegung fällt. In Folge dessen treten die vorhandenen chromatischen Aequivalente »d. h. die zu Weifs sich ergänzenden relativen Mengen von Blau, Gelb und Roth« zu Weifs zusammen, neben dem nun nur das überflüssige Blau übrig bleibt.

Während also bei Mischung von Weifs mit einer einfachen oder zweitheiligen Farbe in jedem Falle, mit einer dreitheiligen bei nur körperlicher Mischung, nur eine Verdünnung, eine Erhöhung des Tones eintritt, findet im letzteren Falle bei molecularer Mischung zugleich eine Zerlegung der Farbe statt, indem die aequivalenten Mengen von Blau, Gelb und Roth sich zu Weifs ergänzen oder ausgelöscht werden. Daraus folgt, dafs Braun unter diesen Umständen, je nach seiner Varianz Roth, Orange oder Gelb wird liefern müssen. Es ist ferner klar, dafs Mischfarben entstehen, wenn an Stelle des reinen Weifs ein Gemisch von Weifs mit Gelb oder Roth genommen wird. Auf diese Weise erklärt sich u. A. die Entstehung von Grün durch moleculare Mischung von schwarzem Kobaltoxyd mit Zinkoxyd, welches im geglühten Zustande eine aus Weifs und Gelb gemischte Farbe besitzt.

VI. *Bemerkungen zu der Prioritätsreclamation des Hrn. Boltzmann; von R. Clausius.*

Im sechsten Hefte dieser Ann. S. 211 macht Hr. Boltzmann geltend, dafs er in einer schon i. J. 1866 erschienenen Abhandlung [1]) den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in ähnlicher Weise auf allgemeine mechanische Principien zurückgeführt habe, wie es in einer kürzlich von mir publicirten Abhandlung [2]) geschehen ist. Er schliefst ganz richtig, dafs ich seine Abhandlung vollständig übersehen habe, was ich mir nur daraus erklären kann, dafs ich seit 1866 zweimal meinen Wohnsitz und Wirkungskreis gewechselt habe, wodurch natürlich meine Aufmerksamkeit und Thätigkeit in ganz ungewöhnlicher Weise in Anspruch genommen und mir ein regelmäfsiges Verfolgen der literarischen Erscheinungen zur Unmöglichkeit gemacht wurde. Ich bedauere dieses Uebersehen um so mehr, als ich mich jetzt nachträglich von dem grofsen Werthe der betreffenden Abhandlung überzeugt habe.

Es versteht sich nun von selbst, dafs ich Hrn. Boltzmann in allen Punkten, in welchen seine Abhandlung mit der meinigen übereinstimmt, unbedingt die Priorität zugestehe, und es handelt sich nur noch darum, den Grad der Uebereinstimmung zu constatiren.

In dieser Beziehung räume ich sofort ein, dafs seine Ausdrücke der Disgregation und Entropie bis auf zwei Punkte, von denen am Schlusse noch die Rede seyn wird, mit den meinigen übereinstimmen; aber seine allgemeine mechanische Gleichung, aus welcher er diese Ausdrücke

1) Ueber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie, Wiener Sitzungsber. Bd. 53.

2) Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien. Sitzungsber. der Niederrhein. Gesellsch. für Natur- und Heilkunde 1870, und diese Ann. Bd. 142.

abgeleitet hat, ist mit der meinigen nicht identisch, sondern ist nur ein specieller Fall derselben.

Wir können die Betrachtung verläufig auf die einfachste Form der Gleichung beschränken, nämlich auf die, welche sich auf einen einzelnen materiellen Punkt bezieht, der sich periodisch in geschlossener Bahn bewegt.

Die Masse des Punktes sei m und seine Umlaufszeit ϑ, ferner seyen zur Zeit t seine Coordinaten x, y, z, die Componenten der auf ihn wirkenden Kraft X, Y, Z und seine Geschwindigkeit v. Die letzteren Gröfsen, sowie andere von ihnen abhängige Gröfsen sind während des Umlaufes veränderlich, und wir wollen ihre Mittelwerthe durch darüber gesetzte horizontale Striche andeuten. Nun denken wir uns ferner, dafs an die Stelle der ursprünglich gegebenen Bewegung eine andere, von ihr unendlich wenig verschiedene periodische Bewegung trete, welche unter dem Einflusse einer anderen Kraft in anderer Bahn stattfinde. Den Unterschied irgend einer auf die erste Bewegung bezüglichen Gröfse und der auf die veränderte Bewegung bezüglichen entsprechenden Gröfse nennen wir die Variation dieser Gröfse, und bezeichnen sie durch ein vorgesetztes δ. Dann lautet meine Gleichung folgendermaafsen:

$$(1) \quad -\overline{(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z)} = \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + m\overline{v^2}\delta\log\vartheta,$$

oder, wenn die auf den Punkt wirkende Kraft ein Ergal hat, welches für die ursprüngliche Bewegung mit U bezeichnet werde:

$$(1a) \qquad \delta\overline{U} = \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + m\overline{v^2}\,\delta\log\vartheta.$$

Boltzmann behauptet nun, diese Gleichung sey mit einer Gleichung, welche er in seiner Abhandlung unter (22) aufgestellt hat, identisch, wenn man noch eine andere mit (23a) bezeichnete Gleichung zu Hülfe nehme. Denken wir uns wieder einen materiellen Punkt, welcher sich in geschlossener Bahn bewegt, und nehmen an, diese Bewegung werde dadurch in eine andere verwandelt, dafs dem Punkte eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt werde,

dann lautet die Boltzmann'sche Gleichung, nachdem sie in meine Bezeichnungsweise übertragen ist:

$$(1) \qquad \frac{m}{2}\overline{\delta v^2} = \varepsilon + \overline{X\delta x + Y\delta y + Z\delta z},$$

und die zu Hülfe zu nehmende Gleichung lautet:

$$(2) \qquad \varepsilon = \frac{\delta i}{i} m\overline{v^2} + m\delta\overline{v^2}.$$

Die erste dieser Gleichungen soll nach Boltzmann mit meiner Gleichung (I) identisch seyn, weil man aus ihr durch Einsetzung des in (2) gegebenen Werthes von ε zu meiner Gleichung gelangen könne.

Dieses kann ich aus zwei Gründen nicht zugeben.

Der erste Grund bezieht sich auf einen Umstand, den schon Boltzmann gelegentlich erwähnt, über den er aber wie ich glaube, zu kurz hinfortgeht. In den Boltzmann'schen Gleichungen sind die beiden Gröfsen $\overline{\delta v^2}$ und $\delta\overline{v^2}$ (nämlich der Mittelwerth der Variation von v^2 und die Variation des Mittelwerthes von v^2) wesentlich von einander verschieden, und so lange das der Fall ist, kann man aus seinen Gleichungen nicht zu der meinigen gelangen Ich dagegen habe in meinen Untersuchungen mit besonderem Vorbedacht, anstatt die Variation so unbestimmt zu lassen, wie Boltzmann, ein specielles Variationsverfahren festgesetzt, welches durch den von mir eingeführten Begriff der *Phase* definirt ist. Dieses Verfahren bietet den Vortheil dar, dafs für jede vorkommende veränderliche Gröfse der Mittelwerth der Variation gleich der Variation des Mittelwerthes ist, wodurch die Gleichungen bedeutend einfacher und fruchtbarer werden. Ich glaube daher, dafs die Einführung dieses speciellen Veriationsverfahrens für die vorliegenden Untersuchungen von Wichtigkeit ist, und nicht als eine selbstverständliche Nebensache behandelt werden darf.

Wenden wir nun mein Variationsverfahren auf die Boltzmann'sche Gleichung (1) an, so können wir sie in folgende umändern:

$$(1a) \qquad \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} = \varepsilon + \overline{X\delta x + X\delta y + Z\delta z},$$

und wenn wir noch annehmen, dafs die auf den Punkt wirkende Kraft ein Ergal habe, welches mit U bezeichnet werde, so geht die Gleichung über in:

$$\frac{m}{2}\delta\overline{v^2} = \varepsilon - \delta\overline{U},$$

oder anders geschrieben:

$$(1b) \qquad \varepsilon = \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + \delta\overline{U}.$$

Wenn man in diesen Gleichungen für ε den in (2) gegebenen Werth einsetzt, so erhält man allerdings meine Gleichung (I) oder (I*a*). Dessen ungeachtet kann ich auch diese veränderte unter (1*a*) und (1*b*) angeführte Boltzmann'sche Gleichuug nicht als identisch mit der meinigen ansehen, indem noch ein zweiter und viel wichtigerer Grund dagegen spricht.

Es läfst sich nämlich leicht nachweisen, dafs die beiden Boltzmann'schen Gleichungen (1) und (2) nur unter gewissen beschränkenden Bedingungen gelten, welche für die Gültigkeit meiner Gleichung nicht nöthig sind. Um dieses recht augenfällig zu machen, wollen wir statt der Boltzmann'schen Gleichungen die entsprechenden allgemeineren Gleichungen aufstellen, welche jener Beschränkung nicht unterliegen. Dabei wollen wir der bequemeren Form wegen annehmen, dafs die auf den Punkt wirkende Kraft ein Ergal habe.

Wir wählen in der ursprünglichen Bahn irgend einen Punkt als Anfangspunkt der Bewegung, welcher zu der von Boltzmann mit t_1 bezeichneten Anfangszeit gehört, und bezeichnen die hier stattfindenden Werthe von v und U mit v_1 und U_1. Da nun während der ganzen Bewegung die Gleichung

$$(3) \qquad \frac{m}{2}v^2 + U = \frac{m}{2}v_1^2 + U_1$$

gilt, so können wir in gleicher Weise auch für die Mittelwerthe setzen:

(4) $$\frac{m}{2}\overline{v^2} + \overline{U} = \frac{m}{2} v_1^2 + U_1.$$

Bei der veränderten Bewegung nehmen wir an, dafs sie von einem anderen Anfangspunkte ausgehe, eine andere Anfangsgeschwindigkeit habe und unter dem Einflusse einer anderen Kraft stattfinde. Das letztere wollen wir dadurch ausdrücken, dafs als Ergal statt der Function U die Summe $U + \mu V$ gelten soll, worin V eine beliebige neue Function der Coordinaten und μ ein unendlich kleiner constanter Factor ist Betrachten wir nun irgend zwei einander entsprechende Punkte in der ursprünglichen und in der veränderten Bahn, so tritt an die Stelle von v^2 in der veränderten Bewegung der Werth $v^2 + \delta v^2$ und an die Stelle von U der Werth $U + \delta U + \mu(V + \delta V)$, wofür wir, da $\mu \delta V$ eine unendlich kleine Gröfse zweiter Ordnung ist, $U + \delta U + \mu V$ schreiben können. Demnach gilt bei der veränderten Bewegung der Gleichung (3) entsprechend die Gleichung:

(5) $$\frac{m}{2} v^2 + \frac{m}{2} \delta v^2 + U + \delta U + \mu V = \frac{m}{2} v_1^2 + \frac{m}{2} \delta v_1^2 + U_1 + \delta U_1 + \mu V_1,$$

und ebenso der Gleichung (4) entsprechend, sofern man mein Variationsverfahren voraussetzt, die Gleichung:

(6) $$\frac{m}{2}\overline{v^2} + \frac{m}{2}\delta\overline{v^2} + \overline{U} + \delta\overline{U} + \mu\overline{V} = \frac{m}{2} v_1^2 + \frac{m}{2} \delta v_1^2 + U_1 + \delta U_1 + \mu V_1.$$

Aus der Verbindung der letzteren Gleichung mit der obigen Gleichung (4) folgt endlich:

(7) $$\frac{m}{2} \delta v_1^2 + \delta U_1 + \mu (V_1 - \overline{V}) = \frac{m}{2} \delta\overline{v^2} + \delta\overline{U}.$$

Dieses ist die Gleichung, welche bei allgemeinerer Betrachtung an die Stelle der abgeänderten Boltzmann'schen Gleichung (1 *b*) gesetzt werden mufs. Ebenso mufs an die Stelle der Boltzmann'schen Gleichung (2) die folgende treten:

(8) $$\frac{m}{2} \delta v_1^2 + \delta U_1 + \mu (V_1 - \overline{V}) = \frac{\delta i}{i} m\overline{v^2} + m\delta\overline{v^2}.$$

Um zu sehen, wie sich diese neuen Gleichungen von den Boltzmann'schen unterscheiden, müssen wir die von Boltzmann angewandte Gröfse ε näher betrachten. Da er sie als eine zugeführte unendlich kleine lebendige Kraft bezeichnet, welche die Bewegungsänderung bewirkt hat, so scheint es mir, dafs man unter ε die Variation der lebendigen Kraft zur Anfangszeit zu verstehen und demnach zu setzen hat:

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \delta v_1^2 .$$

Demzufolge würden die Boltzmann'schen Gleichungen von den drei Gliedern, welche in den Gleichungen (7) und (8) an der linken Seite stehen, nur das erste enthalten.

Hr. Boltzmann, dem ich meine Ansicht über die Unvollständigkeit seiner Gleichungen brieflich mitgetheilt habe, nimmt in seiner Antwort für ε eine erweiterte Bedeutung in Anspruch, welche gleichzeitig lebendige Kraft der Bewegung und Arbeit umfasse, und derzufolge man würde setzen müssen:

$$\varepsilon = \frac{m}{2} \delta v_1^2 + \delta U_1 .$$

Ich kann aber nicht finden, dafs dieses in seiner Abhandlung irgendwo ausgesprochen ist, denn die dort vorkommenden Stellen, wo von Arbeit die Rede ist, scheinen mir nur darauf Bezug zu haben, dafs die mitgetheilte lebendige Kraft sich im weiteren Verlaufe der Bewegung zum Theil in Arbeit umsetzen kann, was auch ohnehin selbstverständlich ist, und nicht darauf, dafs die veränderte Bahn von der ursprünglichen ganz getrennt seyn kann, so dafs sie keinen Punkt mit ihr gemein hat, und daher zur Ueberführung des beweglichen Punktes aus der einen Bahn in die andere eine besondere Arbeit geleistet werden mufs.

Indessen, wenn man die in Anspruch genommene erweiterte Bedeutung von ε auch zugeben wollte, so würden damit doch immer nur zwei von jenen drei Gliedern, welche in den Gleichungen (7) und (8) an der linken Seite

stehen, gewonnen seyn. *Das dritte dieser Glieder, nämlich* $\mu(V_1 - \overline{V})$, *fehlt in seinen Gleichungen unzweifelhaft.*

Hierüber schreibt er mir: »Das Glied $\mu(\overline{V} - V_1)$ fehlt meinen Gleichungen allerdings, da ich die Möglichkeit, dafs sich das Ergal ändere, nicht ausdrücklich erwähne. Doch sind alle meine Gleichungen so geschrieben, dafs sie auch für diesen Fall noch richtig bleiben. Das Verdienst, zuerst die Möglichkeit einer beliebigen Aenderung des Ergals ausgesprochen und hiedurch die zweite independente Variable im Differentialausdrucke δQ gewonnen zu haben, kann und werde ich Ihnen daher nicht abstreiten.«

Die in diesem Ausspruche vorkommende Bemerkung, alle seine Gleichungen seyen so geschrieben, dafs sie auch für den Fall, wo das Ergal sich ändert, noch richtig bleiben, mufs ich entschieden bestreiten. Die oben angeführten Gleichungen (1) und (2), selbst wenn man der darin vorkommenden Gröfse ε die erweiterte Bedeutung $\frac{m}{2}\delta v_1 + \delta U_1$ beilegt, sind für einen solchen Fall, wo bei der Aenderung der Bewegung eines Punktes das Ergal sich ändert, und das Glied $(\mu\overline{V}_1 - V)$ einen angebbaren Werth hat, geradezu falsch.

Man darf also nicht sagen, dafs meine Gleichung (I) *implicite* in der Boltzmann'schen Abhandlung enthalten sey, sondern die betreffenden Gleichungen seiner Abhandlung repräsentiren, auch nach der durch mein Variationsverfahren ermöglichten Aenderung, nur einen speciellen Fall meiner Gleichung.

Dabei mufs ich bemerken, dafs die Ausdehnung der Betrachtungen auf solche Fälle, wo das Ergal sich ändert, nicht etwa unwesentlich, sondern für Untersuchungen der vorliegenden Art sogar nothwendig ist.

Man kann nämlich einen Körper als ein Aggregat sehr vieler materieller Punkte ansehen, welche unter dem Einflusse innerer und äufserer Kräfte stehen. Die inneren Kräfte haben ein Ergal, welches nur von der Lage der

Punkte abhängt, im Uebrigen aber für alle Zustände des Körpers unveränderlich ist; für die äufseren Kräfte dagegen gilt dieses nicht. Wenn z. B. der Körper unter einem normalen Oberflächendrucke p steht, und dabei sein Volumen v um dv ändert, so wird die äufsere Arbeit durch pdv dargestellt. Dieser Ausdruck ist, wenn p unabhängig von v veränderlich ist, kein vollständiges Differential, und die Arbeit der äufseren Kräfte läfst sich somit nicht durch das Differential eines Ergals darstellen. Man kann das Verhalten dieser Kräfte so ausdrücken. Für jeden bestimmten Zustand eines Körpers, wobei seine Bestandtheile sich nur in stationärer Weise bewegen, darf man auch den äufseren Kräften ein Ergal zuschreiben, aber dieses Ergal ist nicht, wie das der inneren Kräfte, unveränderlich, sondern kann, während der Körper in andere Zustände übergeht, Aenderungen erleiden, die von der Lagenänderung der Punkte unabhängig sind.

Hat man nun die Absicht, die Gleichungen, welche in der Wärmelehre für die Zustandsänderungen der Körper aufgestellt sind, durch mechanische Betrachtungen zu begründen, so mufs man diese Betrachtungen von vornherein in der Allgemeinheit anstellen, dafs sie auch solche Fälle umfassen, wo das Ergal sich ändert.

Ich kann sagen, dafs gerade diese Verallgemeinerung mir besondere Schwierigkeiten verursacht hat. Es wurde dadurch nämlich nicht nur der ganze zu betrachtende Vorgang complicirter, sondern ich erhielt auch in meiner mechanischen Gleichung jenes oben besprochene Glied $\mu(V_1 - \overline{V})$, für welches sich in den auf die Wärmelehre bezüglichen Gleichungen kein entsprechendes Glied findet. Ich mufste nun den Grund dieses Unterschiedes ermitteln und untersuchte daher, durch welche Bedingungen dieses Glied zum Verschwinden gebracht werden kann. Da fand ich, dafs dieses erreicht wird, wenn man die Annahme macht, dafs die Aenderung des Ergals nicht plötzlich in einem gewissen Momente, sondern allmählich und gleichmäfsig während eines ganzen Umlaufes vor sich geht, und zugleich sah ich,

dafs man zu demselben Resultate gelangt, wenn man annimmt, dafs man es nicht blos mit Einem beweglichen materiellen Punkte zu thun habe, sondern mit *unzählig vielen gleichen Punkten*, welche sich alle unter gleichen Umständen bewegen, aber verschiedene Phasen haben, so dafs in jedem Momente alle Phasen gleichmäfsig vertreten sind, und wenn man sich dann damit begnügt, von jeder Gröfse, statt der auf die einzelnen Punkte bezüglichen verschiedenen Werthe, nur den Mittelwerth zu bestimmen. Der letztere Fall findet in der Wärmelehre Anwendung, da die Bewegungen, welche wir Wärme nennen, von der Art sind, dafs sie in jedem Körper, dessen Gröfse unserer Wahrnehmung noch zugänglich ist, von vielen gleichen Punkten in gleicher Weise ausgeführt werden. Hierdurch war die obige Schwierigkeit gelöst, aber ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dafs eine solche Lösung sich viel einfacher ansieht, wenn sie gefunden ist, als wenn man sie sucht.

Der Umstand, dafs bei den Bewegungen, welche wir Wärme nennen, jenes Glied aus den Mittelwerthen verschwindet, hat es bewirkt, dafs Boltzmann für die Disgregation und Entropie aus seiner beschränkteren Betrachtung ähnliche Ausdrücke gewinnen konnte, wie ich aus der allgemeineren Betrachtung; aber man wird zugeben, dafs die wahre und vollständige Begründung dieser Ausdrücke nur aus der allgemeineren Betrachtung hervorgehen kann. Aus ihr wird auch die Bedingung der Gültigkeit der Ausdrücke ersichtlich, welche bei der beschränkteren Betrachtung verborgen bleibt.

Alles Bisherige bezog sich auf Bewegungen in geschlossenen Bahnen. Will man von hier aus zu Bewegungen in ungeschlossenen Bahnen übergehen, so bedarf es dazu noch besonderer Auseinandersetzungen. Auch hierbei habe ich ein anderes Verfahren eingeschlagen, als Boltzmann, und dieses ist der erste der beiden oben erwähnten Punkte, worin Boltzmann's Ausdrücke der Disgregation und Entropie von den meinigen abweichen. Seine Art, die Zeit in Rechnung zu bringen, ist nämlich von dem, was ich

die mittlere Zeitdauer einer Bewegungsperiode genannt habe, wesentlich verschieden. Der zweite Punkt der Abweichung liegt in der Art, wie wir die Temperatur definirt haben. Die specielle Erörterung dieser beiden Unterschiede würde aber hier zu weit führen, und ich behalte mir daher vor, an einem anderen Orte darauf zurückzukommen[1]).

Schliefslich wird es vielleicht nicht überflüssig seyn, zu bemerken, dafs der etwas früher in einer anderen Abhandlung von mir veröffentlichte Satz, dafs bei jeder stationären Bewegung *die mittlere lebendige Kraft gleich dem Virial ist*, ganz aufserhalb der hier behandelten Prioritätsfrage liegt. Dieser Satz ist, soviel ich weifs, vor mir von Niemand ausgesprochen.

VII. *Ueber die Wärme-Entwicklung beim Ausziehen des Kautschuks; vom Prof. E. Villari.*

(*Rendiconto del R. Instit. Lombardo, Ser. II, Vol. II.*)

In einer der K. Gesellschaft zu London 1857 gemachten Mittheilung, setzt Joule einige Untersuchungen über die Wärme-Effecte auseinander, welche beim Ausziehen und Zusammenziehen von Fäden verschiedener Substanzen auftreten. Aus der genauen Untersuchung dieses Gegenstandes geht hervor, dafs Metalldrähte sich beim Ausziehen erkälten, und beim Zusammenziehen erwärmen, Fäden von vulkanisirtem Kautschuk aber sich ganz umgekehrt verhalten, sich beim Ausziehen erwärmen, und beim Zusammenziehen erkälten[2]). Diese sonderbare Thatsache ist später von an-

1) Nachdem dieser Artikel schon zum Drucke abgesandt war, habe ich im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen gefunden, dafs die fraglichen Ausdrücke, um allgemein gültig zu seyn, noch einer Aenderung bedürfen, welche sie von den Boltzmann'schen noch verschiedener machen wird.

2) Joule, *Philosoph. Mag. Vol. XIV* (1857) *p.* 226. — [An nicht vulkanisirtem Kautschuk ist diese merkwürdige Eigenschaft zuerst von John Gough entdeckt und zwar auf die sehr einfache Weise, dafs er den Kautschukfaden beim Ausziehen an die Lippen brachte. Siehe Nicholson's *Journ. Vol. XIII* (1806) *p.* 305 und daraus in Gehlen's Journ. Bd. IX (1810) S. 217. P.]

deren Physikern untersucht worden, z. B. von Govi[1]) und zuletzt von Pierre[2]) und immer mit demselben Resultat.

Bei meinen neuern Untersuchungen über die Elasticität des Kautschuks hatte ich Gelegenheit, die Versuche von Joule an Fäden, Schnüren und Streifen von Kautschuk verschiedener Dimensionen zu wiederholen, und zwar mittels eines sehr einfachen Apparats. Derselbe bestand aus einer Melloni'schen Thermosäule, verbunden mit einem Galvanometer und aufgehängt an Seidenfäden, solcher Gestalt, dafs sie leicht auf den zu untersuchenden Kautschukstreifen hinabgelassen oder von ihm abgehoben werden konnte. Der Kautschukstreifen war demnach horizontal, befestigt an einem seiner Enden an einem starken Holztisch und an dem andern an einem Hebel, um ihn leicht spannen und nachlassen zu können. Die Thermosäule wurde jedesmal, wenn man das Kautschuk auszog oder nachliefs, gehoben und darauf mit ihrem ganzen Gewicht auf dasselbe gesetzt, um die hervorgebrachte Temperaturveränderung zu bestimmen.

Aus den mit diesem Apparat angestellten Untersuchungen ging hervor, übereinstimmend mit den Arbeiten der erwähnten Physiker, dafs das Kautschuk sich beim Ausziehen erwärmt, und beim Zusammenziehen erkältet. Als neue Thatsache (denn ich weifs nicht, dafs sie schon von Anderen bemerkt worden wäre) will ich hier hervorheben, dafs die Temperatur-Erhöhung beim Ausziehen im absoluten Werthe gröfser ist als die Temperatur-Erniedrigung beim Zusammenziehen. Dieser Unterschied zeigt sich oft, wenn man die Zunahme der Temperatur beim Ausziehen und die Abnahme derselben beim Zusammenziehen mit der Thermosäule mifst. Da jedoch die thermischen Anzeigen meistens auf nur 8° bis 10° galvanometrischer Ablenkung beschränkt sind, so begreift man leicht, dafs die kleinen Unterschiede durch die bei solchen Messungen nicht immer

1) Govi, *Les Mondes*, 22. *Avril* 1869.
2) Pierre, *Les Mondes*, 8. *Avril et* 6. *Mai* 1869.
3) Villari, *Nuovo Cimento*, *Ser. II. Vol.* 1, *p.* 332. (Diese Annalen Bd. 143, S. 88 und 290).

vermeidbaren Fehler verdeckt und vernichtet werden. Das Phänomen erlangt daher seine möglichst vollständige Evidenz, wenn man die Ausziehungen und Zusammenziehungen mehrmals hintereinander wiederholt, damit sich die gröfsere Zunahme der Temperatur beim Ausziehen gegen die kleinere Abnahme derselben beim correspondirenden Zusammenziehen anhäufen könne. Und in der That, als ich zwei Kautschukfäden, einen von 6 bis 7 und einen 10^{mm} dicken, mehrmals und rasch hintereinander auszog und losliefs, habe ich immer mit der Thermosäule eine starke Erwärmung des Fadens beim Ausziehen beobachtet, so dafs das Galvanometer 60^0, 70^0 und gar 90^0 abwich, besonders wenn ich mit dem dickeren Faden experimentirte.

Dieselben Versuche wiederholte ich an zwei Kautschukstreifen, einen vollkommen glatten von 25^{mm} Breite und 3^{mm} Dicke, und einen, der durch den Eindruck des Gewebes, auf welchem er verfertigt worden, rauh war, von 27^{mm} Breite und 4^{mm} Dicke. Diese beiden Streifen gaben dieselben Resultate wie die vorhergenannten Fäden, erwärmten sich nämlich stark bei oftmaligem und raschem Ausziehen und Loslassen. Manchmal wurden diese Streifen mit der Hand ausgezogen, gewöhnlich aber mittelst des erwähnten Hebels, dessen Bewegungen durch zwei feste Punkte beschränkt waren. Diese hatten den Zweck, die Geschwindigkeit des Ausziehens und Zusammenziehens reguliren zu können und somit meinen Zweifel zu beseitigen, dafs diese, im Allgemeinen beim Zusammenziehen gröfsere Geschwindigkeit einen Einflufs auf das Phänomen haben könne. Es wurden daher mit den erwähnten Streifen mannigfache Versuche gemacht, und dabei einige Male das Ausziehen immer rascher vollzogen als das Zusammenziehen, und andere Male dieses schneller als jenes, und immer beobachtete ich eine starke Temperaturzunahme an den untersuchten Streifen. Um eine Idee von einer solchen Erwärmung zu geben, sage ich, dafs hundert rasche Ausziehungen des Streifens von 3^{mm} Dicke denselben so erwärmten, dafs die darauf gesetzte Säule das Galvanometer um 90^0 ablenkte. Diese Ablenkung

verminderte sich rasch. Eben solche Ausziehungen am 4mm dicken Streifen ausgeführt, erwärmten diesen noch mehr und so, dafs die Säule das Galvanometer mit starkem Impulse 90° ablenkte und mehre Minuten abgelenkt hielt, selbst nach zehn bis zwölf Minuten wich es noch von Null ab. Durch nur zehn Ausziehungen wich das Galvanometer 20° ab. Klar ist, dafs die Temperaturzunahmen desto gröfser sind, je kürzer die Zeit ist, in welcher der Versuch ausgeführt wird, weil in demselben Verhältnisse der durch Ausstrahlung bewirkte Verlust geringer wird. Oftmals habe ich dieselben Versuche angestellt und immer mit demselben Erfolg. Zur Wiederholung eines Versuches ist indefs erforderlich, dafs die Säule, sey sie frei oder auf das Kautschuk gesetzt, keinen Strom am Galvanometer anzeige. Da der die Säule berührende Theil des Kautschuks sich rascher erkältet als der freie, so habe ich mich beim Experimentiren zuvörderst versichert, indem ich sie auf verschiedene Punkte des Streifens setzte, dafs er überall gleiche Temperatur mit der Umgebung hatte.

Diese Erscheinung findet ihre Erklärung in dem Kraftverbrauch, welcher beim Ausdehnen und Zusammenziehen des Kautschuks stattfindet. In der That weifs man, dafs die volkommenen Gase, wenn sie beim Ausdehnen eine Arbeit verrichten, sich erkälten, desto mehr, als sie im comprimirten Zustande mehr erwärmt waren, und überdiefs, dafs die geleistete Arbeit beim Comprimiren eines Gases um eine gegebene Gröfse vollkommen gleich ist der, welche es beim Ausdehnen erzeugt, wenn keine Verlüste stattfinden. Im Kautschuk findet keine solche Gegenseitigkeit statt, wegen der geringen Beweglichkeit seiner Theilchen und wegen des Widerstandes, den sie, um sich zu verstellen, überwinden müssen. Ein Theil der ihnen mitgetheilten Kraft wird demnach zur inneren Arbeit verbraucht, und während der Zeit des Ausdehnens in Wärme verwandelt, und ein anderer Theil wird ebenso während der Zeit des Zusammenziehens verbraucht und verwandelt. Daher kommt es, dafs die auf das Ausdehnen des Kautschuks verwandte Kraft

nicht ganz bei der Zusammenziehung desselben wieder erzeugt wird. Ein solcher Schlufs geht aus folgender Beobachtung klar hervor. Beim Studium der Elasticität des Kautschuks habe ich beobachtet, dafs diese Substanz beim Hinzufügen gegebener Gewichte sich mehr verlängert, als es sich beim Fortnehmen dieser Gewichte verkürzt. Solche Versuche habe ich neuerdings wiederholt, und die Resultate derselben sind in folgender Tafel enthalten.

Kautschukfaden, 6mm dick. Länge desselben bei der Belastung.

Hinzugefügt		Fortgenommen		Unterschied der beiden Längen
Belastungen	Längen	Verbliebene Belastungen	Längen	
	mm		mm	mm
1	246,72	1 [1])	254,50	7,78
2	310,42	2	318,10	7,68
3	396,20	3	419,00	22,80
4	476,58	4	493,20	16,62
5	537,90	5	566,40	28,50
6	586,10	6	622,60	36,50
7	618,60			

Jede Belastung entspricht einem Gewicht von 640 Grm.

Aus der letzten Spalte dieser Tafel und anderer, die ich Kürze halber nicht mittheile, geht hervor, dafs bei Fortnahme einer gegebenen Belastung der Faden sich weniger verkürzt, als dieselbe Belastung ihn verlängert hatte; und der Unterschied ist desto gröfser, je gröfser die Verlängerungen gewesen sind. Diese Beobachtung führt natürlich zu der Annahme, dafs die Verkürzungen geringer sind als die Verlängerungen nicht wegen verminderter Elasticität, sondern weil das Kautschuk bei seinem Zusammen-

1) Diese Beobachtungen wurden gemacht, indem man zunächst eine nach der anderen alle spannenden Belastungen bis zur siebenten anhing, und darauf eine jedesmal in derselben Ordnung fortnahm; No. 1 in dieser Columne entspricht also einer einzigen verbliebenen Belastung, während alle übrigen fortgenommen waren, No. 2 entspricht zwei verbliebenen Belastungen bei Fortnahme der übrigen, und sofort bei den anderen Nummern.

ziehen nicht dieselbe Kraft entwickelt, wie bei seiner Verlängerung, wodurch ein Theil der Kraft, welche bei der Zusammenziehung sich äufsern würde, durch eine innere Arbeit verbraucht, und in Wärme umgewandelt wird. Nothwendigerweise mufs eine solche innere Arbeit auch bei der Ausziehung stattfinden, wodurch das Kautschuk sich bei einer Reihe von Ausziehungen und Zusammenziehungen erwärmt, weil ein Theil der beim Ausziehen entwickelten Kraft sich in Wärme verwandelt, und weil auch ein Theil der mechanischen Kraft, welche sich bei Zusammenziehung entwickeln würde, ebenfalls in Wärme verwandeln wird. Vielleicht könnte man sagen, das Kautschuk sey gleichsam eine teigige Masse, in welcher beim Phänomen der Verlängerung und Verkürzung die Theilchen einander reiben, wie bei der Wärme-Erregung. Wie dem auch sey: die vorhin gegebene Erklärung von der Wärme-Entwicklung findet eine glänzende Bestätigung durch einige Versuche die neuerlich Warburg in dem berühmten Laboratorium von Magnus angenstellt hat [1]). Derselbe beweist durch verschiedene Versuche, dafs die starren Körper, wenn sie einen Ton geben oder fortpflanzen, sich erwärmen, weil die anfängliche lebendige Kraft in innere Arbeit und in Wärme umgewandelt wird, wodurch die Körper desto mehr Wärme entwickln als sie die ihnen eingeprägte oder von ihnen fortgepflanzte Schallbewegung schneller auslöschen. Das Kautschuk ist unter den untersuchten Körpern derjenige, welcher sich am meisten erwärmt, weil er die Schallvibrationen am schnellsten auslöscht. Die Analogie zwischen Warburg's Beobachtungen und den meinigen ist vollständig und die Erklärungen stimmen vollkommen mit den vorher von mir gegebenen Datis. Daraus können wir überdiefs den Schlufs ziehen, dafs auch diejenigen Körper, welche sich beim Ausziehen erkälten und beim Zusammenziehen erwärmen, sich bei einer Reihe wiederholter rascher Ausziehungen erwärmen müssen, weil auch in solchen Körpern ein Theil der ver-

1) Ann. Bd. CXXXIX. S. 89.

wendeten Kraft sich in innere Arbeit und darauf in Wärme verwandeln mufs. Auf diese Frage gedenke ich bei einer anderen Gelegenheit zurückzukommen.

VIII. *Ueber den Einfluſs der Wärme auf die Elasticität des Kautschuks;* von G. Schmulewitsch.

(*Bullet. de l'acad. de St. Petersbourg T. XIV, p.* 517.)

W. Thomson hat bekanntlich auf Grund der Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Körper durch die Wärme die Formel aufgestellt [1]):

$$H = \frac{t}{J} \cdot p \cdot e.$$

mittelst welcher die Quantität der Wärme bestimmt werden kann, welche bei der Ausdehnung dieser Körper absorbirt oder bei der Compression frei wird. Diese Formel wurde glänzend noch durch Joule auf experimentellem Wege bestätigt. Er bestimmte die Wärmequantitäten, die in Körpern bei ihrer Ausdehnung absorbirt wurden, mittelst feiner thermo-elektrischer Nadeln, die an den Körpern hafteten, und eines Galvanometers; seine Zahlen passen aufs merkwürdigste zu der Thomson'schen Formel. Unter den vielen Körpern, die Joule auf diese Weise untersuchte, waren auch Prismen und Cylinder von Kautschuk. Bei mechanischer Ausdehnung dieser letzteren bemerkte Joule [2])

1) *Philosoph. Mag.* 1857, *Vol. VIII, p.* 564 *On the thermal effects of longitudinal compression of solids, by J. P. Joule, and on the alterations of temperature, accompanying changes of pressure in fluids, by W. Thomson.*

2) *Ib. ib. p.* 355. *On the thermo-electricity of ferruginous metals, and on the thermal effects of stretching solid bodies; by J. P. Joule.*

zu seiner grofsen Verwunderung eine Ablenkung der Magnetnadel nicht im Sinne der Abkühlung, sondern der Erwärmung. Er constatirte das Factum und beschäftigte sich nicht weiter damit.

Für mich war dieser Umstand höchst interessant, und zwar aus folgender Ursache. Da Physiologie der Muskelfaser studirend, stellte ich mir die Frage: Wie verhält sich die Fähigkeit unseres Organismus, äufsere Arbeit zu verrichten, zur umgebenden Temperatur? Da es das Muskelsystem ist, welches unser räumliches Verhältnifs zur Aufsenwelt bedingt, wurde die Frage so gestellt: Wie verändert sich die Fähigkeit der Muskeln, Lasten zu heben, mit der Veränderung ihrer Temperatur? Die von mir erreichten Resultate haben die Voraussetzungen vollkommen bestätigt, die ich *a priori* auf Grund der Gesetze der mechanischen Wärmetheorie zu machen berechtigt war.

Ich habe nämlich gefunden[1]), dafs eine und dieselbe Ursache (Reiz) seitens des Muskels eine gröfsere mechanische Leistung hervorruft, wenn er bei höherer Temperatur ist; es wird hier durch den Muskel Wärme in mechanische Arbeit verwandelt. Die Details dieser Arbeit gehören nicht hieher; ich will nur die Aufmerksamkeit der Leser auf ein Factum wenden, welches mich im Anfange meiner Arbeit überraschte: Ein Muskel, wenn er erwärmt wird, wird nicht länger, wie alle übrigen Körper, sondern kürzer. Ich suchte einen anderen Körper, welcher sich analog dem Muskel verhielt, und fand das Kautschuk.

Da, wie Joule fand: bei der Ausdehnung des Kautschuks Wärme nicht absorbirt, sondern frei wird, so konnte man schon theoretisch voraussetzen, dafs das Kautschuk beim Erwärmen nicht länger, sondern kürzer werden müsse. Auch der Versuch hat diefs vollkommen bestätigt. In der Hoffnung, die Erklärung dieser Erscheinung zu finden, und damit auch nach Analogie, einen Punkt der Muskelphysiologie ins Klare zu bringen, habe ich diese Frage einer ge-

1) J. Schmulewitsch: Zur Muskelphysiologie und Physik. Medicinische Jahrbücher, 1868, Bd. I.

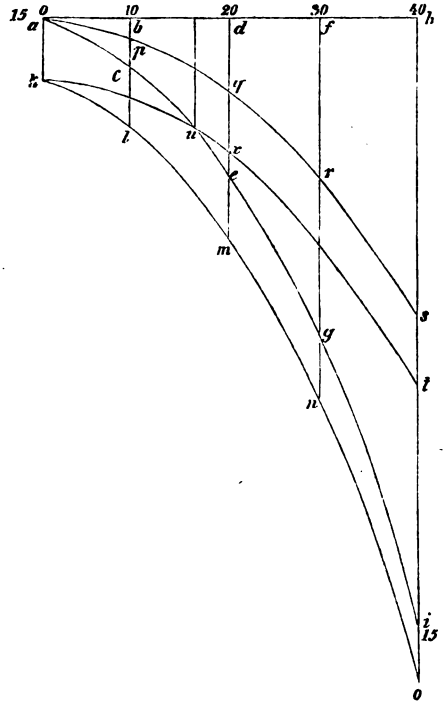
naueren Untersuchung unterworfen [1]). Es zeigte sich, dafs das Kautschuk beim Erwärmen nicht immer kürzer wird, dafs diese Verkürzung nämlich nur dann stattfindet, wenn das Kautschuk stark belastet ist; es wird im Gegentheil länger bei kleiner Belastung. Diesem entsprechend fand ich, dafs es für jeden beliebigen Kautschukcylinder eine gewisse mittlere Last giebt, unter welcher er bei verschiedener Temperatur ein und dieselbe Länge hat. Diese äufsere Ruhe hat sich aber nachher als ein Resultat erwiesen, als eine algebraische Summe zweier molecularer Vorgänge. Die Wärme wirkt auf das Kautschuk einerseits, indem sie es normaler Weise ausdehnt; andrerseits aber, indem sie seine Elasticität vergröfsert.

Graphisch können wir uns diese Vorgänge so vorstellen, denken wir uns ein Coordinatensystem, wo die Gewichte als Abscissen, und die von ihnen hervorgerufenen Verlängerungen als Ordinaten aufgetragen worden sind; bc wird also die Verlängerung unter der Belastung von 10^{gr}, de von 20^{gr}, fg von 30^{gr}, hi von 40^{gr} usw. Indem wir die Endpunkte der Ordinaten vereinigen, erhalten wir eine Linie ai, welche als Dehnungscurve des Kautschuks bei niederen Temperaturen zu betrachten ist. (Siehe umstehende Figur.)

Der Leser wird bemerken, dafs diese Curve abweichend von der Ausdehnungscurve verschiedener Metalle keine gerade Linie ist. Ich habe nämlich gefunden, dafs diese Curve ziemlich genau der Formel $y^2 = ax^2 + bx$ entspricht, d. h. einer Hyperbel, mit der Convexität der Abscissenaxe zugewendet. Wenn nun das Kautschuk durch die Wärme einfach verlängert würde, so würde diese Verlängerung unter allen Belastungen die gleiche seyn, das Kautschuk würde sich bei einer gewissen höheren Temperatur z. B. 50^0 auf eine gewisse Gröfse als $= cl = em$ usw. verlängert haben; wir hätten dann für die Temperatur 50^0 als Ausdehnungs-

1) Siehe G. Schmulewitsch: Ueber das Verhalten des Kautschuks zur Wärme und zur Belastung. (Vierteljahresschrift der naturforsch. Gesellschaft in Zürich, Jahrg. XI, Heft III.)

curve des Kautschuks die Linie *ko*. Denken wir uns jetzt, dafs keine Verlängerung, sondern nur eine Vergröfserung



der Elasticität, oder, was dasselbe ist, eine Verminderung der Dehnbarkeit, und zwar um die Hälfte stattfinde; in diesem Falle hätten wir beim Erwärmen bei der Belastung 0 gar keine Veränderung, bei 10^{gr} hätten wir eine Verlängerung $= bp = \frac{1}{2}bc$, bei 20^{gr} eine Verlängerung $= dq = \frac{1}{2}de$, bei $30 = fr = \frac{1}{2}fg$, bei $40 = hs = \frac{1}{2}hr$; wir hätten also unter der Voraussetzung einer Vergröfserung der Elasticität die Ausdehnungscurve *as* bekommen. Nun sagten wir aber, dafs beim Erwärmen des Kautschuks beide Processe stattfinden, die ächte Ausdehnungscurve wird also diejenige seyn, welche wir beim algebraischen Summiren der zwei Curven *as* und *ko* bekommen, nämlich die Curve *kt*. Wenn wir jetzt das Verhältnifs der beiden Curven *ai*

und *kt* ins Auge fassen, so bemerken wir, dafs es vollkommen dem experimentellen Befunde entspricht: Die Curven kreuzen sich an einem gewissen Punkt *u*, bis zu welchem die Curve *kt*, nach welchem aber die Curve *ai* niedriger liegt; das will eben sagen, dafs das Kautschuk bis zu einer gewissen Belastung, die dem Punkte *u* entspricht, durch das Erwärmen verlängert, bei einer Belastung aber, die gröfser als *u* ist, verkürzt wird.

Die Vergröfserung der Elasticität des Kautschuks beim Erwärmen hatte für mich doppeltes Interesse. Erstens galt es nach den Wertheim'schen Arbeiten [1]) als allgemeines Gesetz, dafs die Elasticität der Körper beim Erwärmen kleiner wird; zweitens, wenn die Verkürzung des Muskels beim Erwärmen dieselbe Ursache hat, wie die Verlängerung des Kautschuks, so war durch diese Entdeckung einer alten Streitfrage der Physiologie ein Ende gemacht, nämlich derjenigen, inwiefern die elastischen Eigenschaften des Muskels bei seiner Verrichtung mechanischer Arbeit betheiligt sind. Man wird sich erinnern, dafs ich gefunden habe, dafs der Muskel in der Wärme eine gröfsere mechanische Arbeit zu leisten im Stande ist; jetzt zeigt sich, dafs seine elastischen Eigenschaften in der Wärme gröfser werden; es ist also klar, dafs die Fähigkeit des Muskels, mechanische Arbeit zu leisten, eine Function seiner elastischen Eigenschaften ist.

Angesichts also dieser wichtigen Sclüsse, welche aus dem Satze der Elasticitätsvergröfserung des Kautschuks beim Erwärmen consequenterweise gefolgert werden können, suchte ich neue Beweise zu Gunsten dieses Satzes, und habe sie wirklich gefunden. Aus meiner Figur ist klar, dafs wenn die Verkürzung des Kautschuks kein Erwärmen wirklich durch eine Vergröfserung der Elasticität hervorgerufen wird, die Gröfse dieser Verkürzung wesentlich von der Spannung abhängig seyn mufs. Man sieht nämlich, dafs während das Kautschuk bei der Spannung von 20^{gr} sich nur um die Gröfse *ex* verkürzt, es bei der Spannung von 40^{gr}

1) *Ann. de chim. et de phys. Sér. III, T. XII, p.* 8S5, 581 *et* 610. Pogg. Ann. Ergbd. II, S. 1, 73 u. 99.

um die Gröfse *ti* kürzer werden mufs. Das sollte nun auf experimentellem Wege bewiesen werden. Die Spannungen wurden in meinen Versuchen statt durch Gewichte, durch eine an einem Ende befestigte Darmsaite hergestellt, deren anderes Ende mit dem experimentirten Kautschukcylinder in Verbindung war. Die Gröfse der Verkürzung des Kautschuks beim Erwärmen wurde durch die Erhöhung des Tons der Saite gemessen. Diese Erhöhung des Tones mufste nun bei niederer Spannung des Kautschuks kleiner seyn als bei höherer Spannung.

Meine Versuche haben das vollkommen bestätigt. Ich befestigte beide Enden eines ziemlich starken Kautschukfadens absolut unbeweglich in zwei eigends dazu eingerichteten Klemmschrauben, die mit zwei Haken versehen sind; mittelst eines dieser Haken wird das eine Ende des Kautschukcylinders an den Boden eines schmalen und langer blechernen Kastens befestigt, an dem zweiten Haken des anderen Endes wird die Darmsaite befestigt; letztere geht über eine Rolle zu einer Schraube, durch deren Drehungen sämmtliche Spannungen des Kautschukcylinders und der Saite beliebig vergröfsert werden können. Rolle und Schraube sind an einem Resonanzkasten angebracht, welcher letzterer sammt dem Blechkasten so hinter einander an einem Brette befestigt, dafs der Kautschukcylinder und die Saite eine Linie bilden, die in einer Ebene, welche durch die Längsaxe des Brettes gelegt worden ist, sich befindet; damit wurde die Reibung an der Rolle möglichst vermindert, und die Spannung zwischen Kautschukcylinder und Saite sehr genau vertheilt.

Als Beispiel bringe ich hier die Zahlen eines meiner zahlreichen Versuche. Ich gieſse ins Gefäfs Wasser von der Temperatur 8° R., drehe die Schraube der Saite so lange, bis ich bei ihren Anstreichen einen Ton bekomme, der nach der Bestimmung mittelst des Monochords durch 322.07 Schwingungen in der Sekunde gebildet wird; ich nehme nämlich nach der Pariser Bestimmung 435 Schwingungen für das *a* an. Nach unserer Tonscale entsprechen 322

Schwingungen in der Sekunde einem Ton zwischen *es* und *e* Jetzt lasse ich das kalte Wasser mittelst Heber ausfliefsen, und giefse Waser von 50° hinein. Ich bekomme jetzt einen Ton einer Höhe von 341,78 Schwingungen in der Sekunde, also zwischen *eis* und *f* unserer Skale. Ich habe also eine Erhöhung bekommen von 19,71 Schwingungen in der Sekunde. Ich vergröfsere nun die Spannung des Kautschukcylinders und der Saite, in dem ich die Schraube weiter drehe, bis die Saite einen Ton giebt, der nach der Berechnung mittelst des Monochords einer Höhe von 474,54 Schwingungen in der Sekunde entspricht, zwischen *b* und *h* unserer Skale. Indem ich nun jetzt das Wasser von 8° durch Wasser von 50° ersetze, bekomme ich einen Ton von 522 Schwingungen in der Sekunde zwischen c^2 und cis^2 unserer Skale. Hier habe ich also eine Erhöhung von 47,46 Schwingungen in der Sekunde, d. h. fast um $2\frac{1}{2}$ Mal mehr als bei der früheren niederen Spannung. Es soll noch erwähnt werden, dafs die Höhe der Töne bei höherer und niederer Spannung an zwei Saiten bestimmt worden ist, die auf dem Monochord verschieden gespannt wurden und zwar so, dafs ihre Spannungen bei gleicher Länge sich in dem hier citirten Versuche wie 322,07 : 472,54 verhielten. Das giebt mir nun das Recht, schon aus der Vergleichung der absoluten Verkürzungen der Saite beim Erwärmen des Kautschukcylinders einen Schlufs über das Verhalten bei hoher und niederer Spannung zu ziehen.

Es giebt noch eine zweite Art Versuche, welche für unseren zu beweisenden Satz noch schlagender und überzeugender als die erstere ist, und dabei sehr wenig Hülfsmittel zur Ausführung verlangt. Mein Ausgangspunkt ist die bekannte Formel für die Schwingungszahl (Tonhöhe) fester, elastischer, cylindrischer Körper, die in transversaler Schwingung begriffen sind:

$$N = \frac{r}{l^2} \cdot \sqrt{\frac{g\,Q}{s}}$$

Wenn wir nun einen solchen schwingenden Körper

— in unserem Fall einen Kautschukcylinder — gewissen Bedingungen unterwerfen, bei denen weder der Radius r, noch die Länge l verändert worden ist, und dabei doch ein anderes N bekommen, so wäre klar, dafs diese Bedingungen dem Elasticitätscoëfficienten Q geändert haben, und zwar in demselben Sinn, in welchem N verändert worden ist. Ich befestige einen Kautschukstrang an zwei hölzerne Klötzchen, die unbeweglich in einer gewissen Entfernung an einem Brettchen angebracht sind, und tauche nun die Klötzchen mit dem Strange in heifses Wasser. Ich ändere dabei im Ausdruck rechts in unserer Formel weder das r, noch das l, und, wenn nun wirklich wahr ist, dafs das Q beim Erwärmen gröfser wird, mufs auch das N, die Tonhöhe, steigen. Das findet auch regelmäfsig, ausnahmslos jedes Mal statt, je gröfser die Anfangsspannung ist.

Dieses Experiment kann auch als anschauliches Beispiel des Ueberganges einer Art Bewegung in eine andere — Wärme in Schallschwingungen — dienen.

IX. *Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von Ed. Ketteler.*

2. Die Aberration der Lichtbrechung.

Fresnel[1]) hat — ganz in Uebereinstimmung mit den späteren Versuchen Fizeau's[2]) über die Lichtgeschwindigkeit in bewegten Flüssigkeiten — die Hypothese aufgestellt, dafs der in einem bewegten durchsichtigen Mittel enthaltene Aether mit den ponderablen Molekülen desselben zum Theil fortgeführt werde, und zwar soll die mittlere Translations-

1) Fresnel's Brief an Arago, *Ann. d. chim. t. IX. p.* 56.
2) *Fizeau, Ann. de chim. 3. série t. LVII, p.* 385.

geschwindigkeit des Aethers $= \frac{n^2-1}{n^2} g$ seyn, wenn das Mittel mit der Geschwindigkeit g bewegt und unter n der Brechungsexponent im Ruhezustand verstanden wird. Diese Hypothese benutzt Fresnel zur Erklärung des negativen Resultats des sogenannten Arago'schen Versuches. Arago hatte nämlich durch zahlreiche Beobachtungen an Fixsternen dargethan, dafs die Bewegung der Erde auf die Brechung der Strahlen des von ihnen ausgesandten Lichtes keinen wahrnehmbaren Einflufs ausübt.

Neuerdings hat sich Klinkerfues in seinem Schriftchen: »Die Aberration der Fixsterne, Leipzig 1867« mit den Fresnel'schen Hypothesen beschäftigt. Kl. läfst die Genauigkeit des Fizeau'schen Versuches dahingestellt, dahingegen behauptet er, dafs die Hinzuziehung dieser Hypothesen zur Erklärung des negativen Resultates von Arago überflüssig sey, und dafs vielmehr die Berücksichtigung des Einflusses der Bewegung der Scheidewände vollkommen ausreiche.

Im Folgenden möchte ich die Unhaltbarkeit dieser Entwicklungen von Klinkerfues darthun. Es genügt zu dem Ende, dafs ich den von Fresnel behandelten Specialfall, für den Strahl und brechendes Prisma sich im gleichen Sinn bewegen, in umgekehrter Gedankenfolge entwickle, den zweiten Specialfall, für den Strahl und Prisma sich unter rechtem Winkel bewegen, hinzufüge und endlich die erhaltenen Formeln verallgemeinere.

13. Was zunächst die Aberration des directen Fixsternlichtes — Kl. nennt sie die physiologische Aberration — betrifft, so erreicht dieselbe bekanntlich ihren Maximalwerth, wenn Strahl und Erde sich unter rechtem Winkel begegnen. Nennt man die bezüglichen Geschwindigkeiten v und g, so ist der Aberrationswinkel

$$\alpha_m = \frac{g}{v}.$$

Schliefsen dagegen Strahl und Bewegungsrichtung der Erde einen Winkel φ ein, so zerlegt sich g senkrecht und pa-

rallel zum Strahle in die beiden Componenten $g\sin\varphi$ und $g\cos\varphi$. Die Letztere addirt sich zur Geschwindigkeit des Lichtes, und so wird die Aberration:

$$\alpha = \frac{g\sin\varphi}{v + g\cos\varphi}.$$

Nun sollen in Zukunft die höheren Potenzen von $\frac{g}{v}$ stets vernachlässigt werden; es kommt daher einfacher:

7. $$\alpha = \frac{g}{v}\sin\varphi.$$

Dies vorausgesetzt, denke ich mir einen Stern in das Fadenkreuz eines Fernrohrs gebracht; es werde zwischen Stern und Objektiv ein Prisma eingeschoben und die durch dasselbe bewirkte Ablenkung gemessen. Es handelt sich darum, zu untersuchen, ob diese Ablenkung eine Function der Geschwindigkeit g ist, mit der sich Prisma und Fernrohr bewegen. Ob der in dem Prisma enthaltene Aether an der Bewegung desselben Theil nimmt, bleibe dahingestellt. Soviel jedoch ist klar, dafs für den Fall einer Entrainirung die mittlere Translationsgeschwindigkeit des Prismenäthers einen irgend zwischen 0 und g liegenden Werth besitzt, den wir gk nennen wollen, unter k eine Gröfse verstanden für die $0 < k < 1$.

Prisma und Fernrohr mögen sich in dem als ruhend gedachten Aether des Weltraumes bewegen.

Der Einfachheit wegen sei vorläufig das Prisma so aufgestellt, dafs die Eintrittsfläche der Strahlen genau senkrecht steht auf der Axe des Fernrohres, wenn dieses auf den Stern gerichtet ist, und dafs der Hauptschnitt des Prisma in die Ebene von Strahl und Bewegungsrichtung der Erde hineinfällt [1]).

1) Das Fixsternlicht läfst sich übrigens durch das terrestrische Licht eines beleuchteten Spaltrohres ersetzen. In der That ist bei der Bewegung eines optischen Theodoliten die Aberration im Spaltrohr genau die umgekehrte wie im Fernrohr. Die Normale der aus dem Spaltrohr austretenden ebenen Welle ist gegen die Axe desselben unter dem Aberrationswinkel geneigt, und das Fadenkreuz des Beobachtungsrohres wird sie — wenn wieder zum reellen Spaltbild vereinigt — nur dann auffangen, wenn seine Axe der des Collimators parallel ist.

14. I. Die Erde bewege sich senkrecht zur scheinbaren Richtung des Sternes ZA von links nach rechts (Fig. 1, Taf. IV). Die Linie PQ des Hauptschnittes des Prisma fällt alsdann mit der Bewegungsrichtung der Erde zusammen. Eine Welle AK, die der Stern aussendet, trifft die Vorderfläche unter dem Winkel $\varepsilon = \alpha_n = \frac{g}{v}$. Sie gelangt in Folge der ersten Brechung in die Lage BK', und der Brechungswinkel ϱ findet sich zu $\varrho = \frac{g}{v.n}$, insofern jede durch die Bewegung etwa eingetretene Modification dieser Brechung nur Gröfsen zweiter Ordnung hinzubringen würde und wir diese vernachlässigen.

Im Innern des Prisma bewegt sich die Welle $K'B$ senkrecht zu ihrer Normalen AE mit einer Geschwindigkeit, die nur um eine zu vernachlässigende Gröfse von der Geschwindigkeit v' des Lichtes im ruhenden Prisma verschieden seyn kann. Da die Schwingungen jedoch materiellen Aethertheilchen anhaften und diese sich mit einer mittleren Entrainirungsgeschwindigkeit gk von links nach rechts verschieben, so wird auch die Welle an dieser Verschiebung Theil nehmen. Der Endpunkt B der Welle schreitet also nach dem Gesetz einer geraden Linie BC_1[1]), der Diagonalen eines Parallelogramms der Geschwindigkeiten gk und v', fort und wird daher nicht in einem Punkt C, sondern an einem mehr rechts liegenden Punkte C_1 des Raumes die Hinterfläche des Prisma erreichen. In diesem Augenblick hat die Projektion der Welle die Lage C_1D_1.

Der Punkt C_1 wird dem Huyghens'schen Prinzip zufolge Erschütterungsmittelpunkt einer sekundären Kugelwelle, die sich mit der Geschwindigkeit v im freien Aether ausbreitet. Trifft endlich der letzte Punkt D_1 der Welle bei der Scheidewand ein, so mag diese in die mehr vorgerückte Lage $R'Q'$ gelangt seyn. Der Austritt des Punktes D_1 geschieht dann, statt in E, erst in einem Punkte F des Raumes. — Während der Zeit aber, in der das Licht im Prisma die Strecke D_1F zurücklegt, hat die um C_1 ent-

1) Ueber die Bedeutung des Winkels CBC_1 vergleiche die folgende Abhandlung.

standene Elementarwelle bereits einen Radius C_1M gewonnen, für den $C_1M : FH = v : v'$. Man erhält daher die austretende Welle, wenn man von F aus eine Tangente zieht an den Kreis C_1M, also so verfährt, als ob nicht C_1E, sondern C_1F die Projektion der wirklichen Scheidewand wäre.

Was zunächst den Winkel β betrifft, um den die zweite brechende Fläche scheinbar gedreht ist, so hat man im Dreieck GFC_1:

$$GF : GC_1 = \sin\beta : \sin(\varrho + 90 - r_0 - \beta).$$

Zieht man das Einfallsloth LC_1 und zur Richtung der Normalen BC die Parallele JC_1, so heifse r der innere Brechungswinkel JC_1L und man hat $r_0 = r + \varrho$. Nahezu schreibt sich also:

$$\sin\beta = \frac{GF}{GC_1}\cos r.$$

Nun ist: $GC_1 = \frac{GH}{\sin r}$, und unter fernerer Vernachlässigung der Gröfsen zweiter Ordnung $GF = E_1F\,\mathrm{tang}\,r$,

$$\sin\beta = \frac{E_1F}{HF}\,\mathrm{tang}\,r\sin r\cos r$$

oder auch:

$$\beta = \frac{g}{v'}\sin^2 r.$$

Es sey ferner C_1S die Lage des austretenden Strahles für das ruhende Prisma, und der Winkel zwischen C_1S und C_1S' heifse Δe. Zur Berechnung desselben werde das der fiktiven Trennungsfläche entsprechende Einfallsloth $L'C_1$ gezogen. Man hat dann:

$$L'C_1J = r', \quad LC_1J = r, \quad LC_1L' = r' - r = \beta.$$

Setzt man noch:

$$S'C_1L = e', \quad SC_1L = e,$$

dann wird:

$$\Delta e = e' - e - \beta = (e' - r') - (e - r).$$

Andererseits ist:

$$\sin e = n\sin r, \quad \sin e' = n\sin(r + \beta),$$

$$\sin e' - \sin e = \frac{g}{v}\sin e\sin r\cos r,$$

folglich:

$$\delta e = e' - e = \frac{g}{v'} \operatorname{tang} e \sin r \cos r.$$

Endlich ergiebt sich für Δe, wenn noch $\frac{n}{v}$ statt $\frac{1}{v'}$ geschrieben wird:

$$\Delta e = \frac{g}{v} \operatorname{tang} e \sin (e - r).$$

Die Ablenkung, welche der austretende Strahl $S' C_1$ in Folge der zweiten Brechung gegen die Richtung $J C_1$ des inneren Strahles erlitten hat, ist offenbar $= e' - r'$, so dafs kommt:

$$S' C_1 J = e - r + \Delta e.$$

Und da der innere Strahl JC_1 um ϱ gegen die Normale NC_1 zur Eintrittsfläche des Prisma gedreht ist, so ergiebt sich die Ablenkung gegen diese zu:

$$S' C_1 N = e - r + \Delta e - \varrho.$$

Längs der so bestimmten festen Richtung $S' C_1$ also schreitet die gebrochene Welle im Weltraum fort. Wird dieselbe mit einem Fernrohr aufgefangen, so erzeugt sie, der Gl. 7 entsprechend, eine physiologische Aberration von der Gröfse $+ \frac{g}{v} \cos(e' - r')$, d. h. man hat das Fernrohr um den gedachten Winkel im Sinne der Bewegung des Prisma vorzurücken, etwa in die Lage $S'' C_1$ hineinzubringen.

Die gesammte scheinbare prismatische Ablenkung beträgt also angenähert:

$$S'' C_1 N = e - r + \Delta e - \varrho + \frac{g}{v} \cos (e - r).$$

$$= e - r + \frac{g}{v} \left(\frac{\cos r}{\cos e} - \frac{1}{n} \right).$$

Fragt man jetzt nach derjenigen Ablenkung, die man beobachten würde, wenn Prisma und Fernrohr ruhten, so ist zu beachten, dafs man beim anfänglichen Aufstellen des Prisma keinen Aberrationsfehler gemacht haben würde. Für diesen Fall wäre $\varepsilon = \varrho = 0$, $r = r_0$ und die Ablenkung $= e_0 - r_0$, unter e_0 den dem Brechungswinkel r_0 entsprechenden Austrittswinkel verstanden.

Andererseits besteht zwischen den früheren Winkeln r, ϱ und r_0 die Beziehung:

$$r_0 = r + \varrho.$$

Man hat daher:

$$\sin e_0 - \sin e = \frac{g}{v} \cos r,$$

$$e_0 - e = \frac{g}{v} \frac{\cos r}{\cos e}.$$

So kommt:

$$e_0 - r_0 = e - r + \frac{g}{v} \left(\frac{\cos r}{\cos e} - \frac{1}{n} \right)$$

und demgemäfs:

$$8. \qquad S'' C_1 N = e_0 - r_0.$$

Ob also Prisma und Fernrohr sich bewegen, oder ob sie in Ruhe sind, in beiden Fällen ist die prismatische Ablenkung genau gleich. Dem Arago'schen Resultate ist also in diesem ersten Hauptfalle genügt, ohne dafs der Coefficient k und damit die Translationsgeschwindigkeit des etwa entrainirten Aethers in die Rechnung eingegangen wäre[1]).

15. II. Die Erde bewege sich in der Richtung des Sternes und entferne sich von ihm (Fig. 2, Taf. IV). Die Linie PQ eines Hauptschnittes des Prisma steht dann senkrecht auf der Richtung der einfallenden Strahlen, und es wird beim Einstellen der Apparate kein Aberrationsfehler gemacht. Die einfallende Welle AB tritt ohne Brechung in das Prisma und erreicht in einem bestimmten Augenblick die Lage DC. In diesem Augenblick beginnt um C — unabhängig von der Bewegung des Prisma — im umgebenden Weltäther die Bildung einer elementaren Kugelwelle. Der Punkt D der Welle, der aus dem ruhenden Prisma schon bei E austräte, durchläuft noch die Strecke EF im Glase und gelangt erst in F zum Austritt. Auch jetzt also tritt an die Stelle der wirklichen Scheidewand EC die fiktive FC.

Andererseits addirt sich zur Geschwindigkeit des Lichtes v' im ruhenden Prisma die Entrainirungsgeschwindigkeit gk

1) Dieser Fall ist mit mehr Umständlichkeit von van der Willigen behandelt in den *Archives du Musée Teyler, t. I, p. 375.*

des inneren Aethers, insofern ja beide Bewegungen im gleichen Sinne erfolgen. Die in das Glas eingetretene Welle durchläuft also mit der Totalgeschwindigkeit:

$$v'_1 = v'\left(1 + \frac{g}{v}k\right)$$

den absoluten Raum, d. h. hier die Strecke von A bis F.

Dies vorausgesetzt, berechnet sich der Winkel β, um den die Trennungsfläche CE anscheinend gedreht ist, gerade wie vorhin; man erhält:

$$\sin\beta = \frac{EF}{DE}\sin r_0 \cos r_0,$$

oder unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von $\frac{g}{v}$:

$$\beta = \frac{g}{v'}\sin r_0 \cos r_0.$$

Zur Berechnung der Differenz Δe der Austrittswinkel dient gleichfalls die frühere Gleichung:

$$\Delta e = e' - e_0 - \beta = (e' - r') - (e_0 - r_0),$$

aber es ordnet sich dem Brechungsindex n des ruhenden Prisma nunmehr ein durch die Bewegung desselben modificirter zu, den ich ν nennen will, so dafs:

$$\nu = \frac{v}{v'_1} = \frac{n}{1 + \frac{g}{v'}k}.$$

Man hat also:

$$\sin e_0 = n \sin r_0,$$
$$\sin e' = \nu \sin r' = \nu \sin(r_0 + \beta).$$

Diese Gleichungen ziehen sich unter Beachtung der zulässigen Vernachlässigungen in die folgende zusammen:

$$\sin e' - \sin e_0 = \frac{g}{v'}(\cos^2 r_0 - k)\sin e_0,$$

woraus:

$$e' - e_0 = \frac{g}{v'}\operatorname{tang} e_0 (\cos^2 r_0 - k)$$

und:

$$\Delta e = \frac{g}{v'}\left\{\operatorname{tang} e_0 (\cos^2 r_0 - k) - \sin r_0 \cos r_0\right\}.$$

Nun ist die prismatische Ablenkung $= S'CN = e' - r'$. Und da das Beobachtungsfernrohr wegen der auftretenden

Aberration im Sinne der Bewegung um einen kleinen Winkel $S''CS' = \alpha$ gedreht werden muſs, so beträgt die scheinbare Ablenkung:

$$S''CN = e' - r' + \alpha$$
$$= e_0 - r_0 + \Delta e + \frac{g}{v}\sin(e_0 - r_0)$$

Dieser Ausdruck geht nach leichter Reduction über in den definitiven folgenden:

$$S''CN = e_0 - r_0 + \frac{g}{v} n \tang e_0 \left(\cos^2 r_0 - k - \frac{\cos^2 e_0}{n^2}\right).$$

Nun verlangt das Arago'sche Experiment, daſs diese Ablenkung den gleichen Werth hat, wie auch immer die Bewegung der Erde gerichtet sey. Sie muſs daher gleich seyn der für den I Specialfall gefundenen, nämlich $= e_0 - r_0$, und so folgt als Bedingungsgleichung:

$$\cos^2 r_0 - \frac{\cos^2 e_0}{n^2} = k.$$

Oder:

$$1 - \frac{\sin^2 e_0}{n^2} - \frac{1 - \sin^2 e_0}{n^2} = k$$

d. h.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2} = k.$$

Nur unter der Bedingung also, daſs:

$$v'_1 = v' + g\frac{n^2 - 1}{n^2},$$

daſs also die mittlere Translationsgeschwindigkeit des Prismenäthers $= g\frac{n^2 - 1}{n^2}$ gesetzt wird, giebt der zweite Specialfall ein mit der Erfahrung übereinstimmendes Resultat.

16. III. Behandeln wir jetzt den allgemeinsten Fall. Die Bewegungsrichtung der Erde bilde mit der scheinbaren Richtung des Sternes einen beliebigen Winkel, und zugleich mögen die Strahlen desselben die Vorderfläche unter einem beliebigen Einfallswinkel treffen. Die scheinbare Richtung des Sternes sei $O'A$ (Fig. 3, Taf. IV.) Der scheinbare Einfallswinkel heiſse ε_0, der brechende Winkel $2p$, und die Bewegungsrichtung der Erde QU bilde mit der Mittellinie des Prisma QM den Winkel $UQM = \psi$.

Die von der Aberration herrührenden Richtungsänderungen sind wiederum dreifach; sie lassen sich am kürzesten in folgender Weise berechnen.

1) Da die scheinbare Richtung $O'A$ gegen die zu QU gezogene Parallele AX um den Winkel $O'AX = 90 + \varepsilon_0 - \psi - p$ geneigt ist, so hat der bei der Aufstellung gemachte Aberrationsfehler den Werth:

$$\alpha_1 = \frac{g}{v} \cos(\varepsilon_0 - \psi - p).$$

Um diesen Betrag also ist der scheinbare Einfallswinkel zu vergrößern, um den wirklichen (ε) zu erhalten. Es ist so:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha_1.$$

Nennt man wieder den zu ε gehörigen Brechungswinkel ϱ und die entsprechenden Winkel für die zweite Brechung e, resp. r, so ergeben sich mit Beachtung der zulässigen Vernachlässigungen folgende Entwicklungen:

$$\sin\varepsilon_0 = n \sin\varrho_0, \quad \cos\varepsilon_0 \,.\, \delta\varepsilon = n\cos\varrho_0 \,.\, \delta\varrho$$
$$r + \varrho = 2p, \quad \delta r = -\delta\varrho$$
$$\sin e_0 = n \sin r_0, \quad \cos e_0\, \delta e = n \cos r_0 \delta r.$$

Und so folgt, wenn $\delta\varepsilon = \alpha_1$ gesetzt wird:

$$\delta\varepsilon = -\frac{g}{v} \frac{\cos r \cos\varepsilon}{\cos e \cos\varrho} \cos(\varepsilon - \psi - p).$$

Die physiologische Aberration der Aufstellung bewirkt also hinsichtlich des schliefslichen Austrittswinkels das Increment δe, dasselbe, welches für den ersten Specialfall als $e - e_0$ bezeichnet ist.

2) Die durch die Bewegung modificirte Brechung entwickelt sich leicht und elegant, wenn das Brechungsgesetz selber dahin verallgemeinert wird, dafs es aufser auf ruhende auch auf bewegte Mittel Anwendung findet.

Schreibt man:

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v}{v'} = n,$$

so hat man unter v, resp. v' die relativen Geschwindigkeiten zu verstehen, mit der die Welle im einen Mittel sich einem Punkte der Scheidewand nähert, bezüglich im zweiten sich

von ihm entfernt. Die Kenntnifs dieser beiden relativen Geschwindigkeiten (relativ in Bezug auf die Punkte der Scheidewand) genügt zur Ausführung der Huyghens'schen Construction, denn offenbar wird die Richtung der gebrochenen Welle zur einfallenden dadurch nicht geändert, dafs man das System der beiden Mittel sammt ihrer Scheidewand mit einer beliebig gerichteten Geschwindigkeit g im Raume herumführt.

Nun ist die absolute Geschwindigkeit, mit der sich das Licht im Aether in der Richtung OA dem Punkte A nähert, $= v$. Die Scheidewand bewegt sich in dieser nämlichen Richtung mit einer absoluten Geschwindigkeit $= g \cos OAX$. Die relative Geschwindigkeit des Strahles OA beträgt also:

$$v + g \cos OAX.$$

Andererseits bewegt sich das Licht im Glase unseres Prisma und zwar in der bestimmten Richtung AB mit einer absoluten Geschwindigkeit $= v' + gk \cos BAX$, die der Scheidewand in der gleichen Richtung beträgt $g \cos BAX$, und daher ist die relative Geschwindigkeit der eintretenden Welle:

$$v' - g(1 - k) \cos BAX.$$

Offenbar nun läfst sich die Huyghens'sche Construktion dieser Welle und zwar in ihrer einfachsten Form mittelst der Beziehung:

$$10. \quad \frac{\sin \varepsilon}{\sin(\varrho + \Delta\varrho)} = \frac{v - g \sin(\varepsilon - \psi - p)}{v' - g(1 - k) \sin(\varrho + \Delta\varrho - \psi - p)}$$

ausführen, sobald nur auf der rechten Seite Winkel $\varrho + \Delta\varrho$ näherungsweise bekannt ist.

Die Gleichung formt sich unter Anwendung der zulässigen Vernachlässigungen um in folgende:

$$\sin(\varrho + \Delta\varrho) = \frac{\sin \varepsilon}{n}\left[1 + \frac{g}{v} \sin(\varepsilon - \psi - p) - \frac{g}{v'}(1 - k) \sin(\varrho - \psi - p)\right],$$

und daraus folgt weiter:

$$\Delta\varrho = \frac{g}{v}[\sin(\varepsilon - \psi - p) - n(1 - k) \sin(\varrho - \psi - p)] \operatorname{tang} \varrho$$

Setzt man, um zur zweiten Brechung zu gelangen,

$$r + \varrho = 2p\,,\ \Delta r = -\Delta\varrho\,,$$

so gilt für diese das modificirte Brechungsgesetz:

$$\frac{\sin(e+\Delta e)}{\sin(r+\Delta r)} = \frac{v - g\cos SBY}{v' + g(1-k)\cos ABY}.$$

Man leitet daraus ab:

$$\Delta e = n\frac{\cos r}{\cos e}\Delta r - \frac{g}{v}[\cos SBY + n(1-k)\cos ABY]\tang e.$$

Und wenn für die Winkel ihre Werthe eingesetzt werden:

$$\Delta e = -\frac{g}{v}\tang e\left\{[\sin(\varepsilon-\psi-p) - n(1-k)\sin(\varrho-\psi-p)]\frac{\tang\varrho}{\tang r}\right.$$
$$\left. - [\sin(e+\psi-p) - n(1-k)\sin(r+\psi-p)]\right\}.$$

Diese Variation Δe ist also die Folge einer physischen Aberration des gebrochenen Lichtes.

3) Wird endlich der aus dem Prisma austretende Strahl mittelst eines Fernrohrs beobachtet, so tritt zu den beiden besprochenen Abweichungen nochmals die physiologische Aberration hinzu. Dieselbe hat den Werth:

$$\alpha_2 = +\frac{g}{v}\cos(e+\psi-p).$$

Die Gesammtsumme der durch die Bewegung hervorgerufenen Variationen ist sonach:

$$\delta e + \Delta e + \alpha_2,$$

und da dieselbe dem Arago'schen Versuche zufolge $= o$ sein mufs, so erhält man als Bedingungsgleichung nach mehrfachen Reductionen den folgenden Ausdruck:

$$\cos(\psi - p)\cos\varrho - \cos(\psi + p)\cos r = n^2(1-k)\times$$
$$\sin(\psi + p - \varrho)\sin 2p.$$

Derselbe vereinfacht sich weiter auf:

$$n^2(1-k) = 1 \quad \text{oder} \quad k = \frac{n^2-1}{n^2}.$$

Vorstehende Gleichung umfafst zugleich die Specialfälle I und II, und so ist denn allgemein bewiesen, dafs die absolute Geschwindigkeit des Lichtes in einem mit der Translationsgeschwindigkeit g bewegten ponderablen Mittel

nach einer Richtung, die mit der Richtung der Bewegung den Winkel φ einschliefst, gegeben ist durch die Relation:

$$v'_1 = v' + g\frac{n^2-1}{n^2}\cos\varphi.$$

17. Verweilen wir noch einen Augenblick bei Gleichung 10. Man darf dieselbe betrachten als Ausdruck des durch die Bewegung modificirten Snellius-Huyghens'schen Brechungsgesetzes.

Sie läfst sich verallgemeinern, nämlich auf den ideellen Fall ausdehnen, dafs Glasmasse und Scheidewand mit den Geschwindigkeiten g', g_1 nach den Richtungen $U'A$, U_1A im Weltäther bewegt werden. Man erhält dann (Fig. 4):

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v + g_1\cos(\psi_1-\varepsilon)}{v' + g_1\cos(\psi_1-\varrho) - g'k\cos(\psi'-\varrho)}.$$

Zerlegt man die rechte Seite dieser Gleichung in Faktoren und schreibt:

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v}{v'}\cdot\frac{1}{1-\frac{g'}{v'}k\cos(\psi'-\varrho)}\cdot\frac{1+\frac{g_1}{v}\cos(\psi_1-\varepsilon)}{1+\frac{g_1}{v'}\cos(\psi_1-\varrho)},$$

so ersieht man, dafs das modificirte Brechungsgesetz, entsprechend diesen beiden Faktoren, die drei folgenden Einzelfälle umfafst:

I. Für $g' = g_1 = 0$, also bei allseitiger Ruhe, ist:

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v}{v'} = n.$$

II. Für $g_1 = 0$, d. h. bei ausschliefslicher Bewegung der Materie des Glases, wird:

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v}{v' - g'k\cos(\psi'-\varrho)}.$$

III. Und für $g^1 = 0$ endlich, d. h. bei blofser Verrückung der Scheidewand, erhält man:

$$\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varrho} = \frac{v + g_1\cos(\psi_1-\varepsilon)}{v' + g_1\cos(\psi_1-\varrho)}.$$

Diese letztere Form tritt auch dann ein, wenn $\psi' - \varrho = 90^0$, d. h. wenn Lichtstrahl und Bewegung der Glasmasse auf

einander senkrecht stehen, wie solches beim ersten Hauptfall Statt hatte.

Nach Klinkerfues ist die Form III die generelle; er betrachtet eben die Fresnel'schen Hypothesen als für die Erklärung des Arago'schen Versuches überflüssig und glaubt mit der abstrakten Verschiebung der Scheidewand auszukommen. Wären seine Entwickelungen richtig, so hätten wir im Verfolg unserer Untersuchung für k entweder den Werth o finden, oder es hätte dasselbe aus den Rechnungen herausfallen müssen.

Nichtsdestoweniger bleibt es anzuerkennen, dafs Klinkerfues auf die Bedeutung der relativen Geschwindigkeiten als solcher zuerst verwiesen hat.

X. *Ueber die Spectra der einfachen Gase von; A. I. Ångström.*

(*Compt. rend. T. LXXIII, p.* 368.)

In den »Untersuchungen über das Sonnenspectrum«, welche ich 1868 veröffentlichte, sprach ich schon aus, dafs mich meine Spectralbeobachtungen nicht von der Richtigkeit der Meinung Plücker's überzeugt hätten, dafs ein und dasselbe Gas, im Glühzustande, mit seiner Temperatur veränderliche Spectra geben könnte. Vielmehr glaubte ich bemerkt zu haben, dafs in dem Ansehen der Spectren eine Modification, bestehend in einem gröfseren Reichthum von Linien mit Steigerung der Temperatur, eintreten und dafs auch die relative Lichtstärke dieser Linien Veränderungen erleiden könne, dafs aber dessenungeachtet das Spectrum seinen Charakter unverändert bewahre. Bei den disruptiven Entladungen und bei zunehmender Spannung des Gases geschieht es zwar, dafs die Spectral-Linien sich ausdehnen und sogar zuletzt zu einem continuirlichen Spectrum vereinigen;

allein selbst dann kann man nicht sagen, dafs daraus ein neues Spectrum hervorgehe.

Mehre ausgezeichnete Physiker sind indefs entgegengesetzter Meinung, und die neueren Untersuchungen des Hrn. Wüllner, nach welchen der Wasserstoff nicht weniger als *vier*, und der Sauerstoff nicht weniger als *drei* Spectra hat, haben wahrscheinlich viele Physiker in dieser Meinung bestärkt. Hr. Dubrunfaut hat seinerseits Zweifel an der Richtigkeit dieser Resultate geäufsert; indem er bemerklich macht, die mehrfachen Spectra des Sauerstoffs und des Wasserstoffs könnten von Stickstoff oder von durch die Pumpe in die Röhren gekommenen Quecksilberdampf herrühren; allein Hr. Wüllner hat gezeigt, dafs diese Erklärung nicht zulässig ist. (*Compt. rend.*, 17. Jan. 1870.)

Da jedoch die Frage über die vielfachen Spectren der Gase eine Lebensfrage für die Spectral-Analyse ist und unter diesem Gesichtspunkt die Beobachtungen des Hrn. Wüllner eine reelle Wichtigkeit haben, so wird die folgende Analyse der Erscheinungen vielleicht nicht ohne Interesse seyn. Es sey mir erlaubt, zunächst eine vorläufige Bemerkung zu machen. Nach meiner Erfahrung wenigstens sind die Resultate bei den Spectren der Gase nicht absolut sicher, sobald man die Verdünnung bis zu den äufsersten Gränzen treibt. As Beispiel will ich nur die folgende Thatsache anführen. Bei einer Gelegenheit, bei welcher ich atmosphärische Luft in einer Geifsler'schen Röhre mittelst der Quecksilberpumpe aufs äufserste verdünnte, und die Entladungen eines Rühmkorff'schen Apparats durch die Röhre leitete, erhielt ich successiv die folgenden Spectra: 1) Das gewöhnliche der Luft; 2) das cannelirte des Stickstoffs [1]) 3) das des Kohlenoxyds, und als die Verdünnung ihr Maxi-

1) Man hat behauptet, die Sauerstofflinien zeigten sich nicht im gewöhnlichen Luftspectrum; das ist nicht richtig. Was die Spectra betrifft, die man gewöhnlich dem Stickstoff zuschreibt, so bemerke ich hier als allgemeine Thatsache, dafs, nach meiner Ueberzeugung, die cannelirten Streifen, welche die Spectren der Metalloxyde so gut charakterisiren, sich niemals in dem Spectrum eines einfachen Gases finden.

mum erreicht hatte: 4) die Linien des Natriums und des Chlors. Fügt man hinzu, dafs man bei Anwendung einer Queksilberpumpe, die Linien des Quecksilbers und, wenn man zum Trocknen des Gases Schwefelsäure anwendet, selbst die des Schwefels erhalten kann, so entspringt daraus eine Vielfachheit von Spectren, die man nur mit Unrecht einem und demselben Gase zuschreiben würde.

Ich war meines Wissens der erste, welcher 1853 das Spectrum des Wasserstoffs beobachtete. Indem ich mich dabei einer Leidner Flasche bediente, um das Gas, welches sich unter dem Druck der äufseren Luft befand, ins Glühen zu versetzen, erhielt ich ein Spectrum, bestehend aus einer intensiven Linie, ohne scharfe Begränzung, bei *C* und zwei Lichtmaximis bei *F* und *G*; das dritte Maximum bei *h* wurde erst später beobachtet. Seitdem hat Plücker gefunden, dafs man, wenn man mit verdünntem Wasserstoff arbeitet, ein Spectrum mit scharf begränzten Linien erhält. Man kann es also als eine längst bekannte Thatsache ansehen, dafs die Spectrallinien des Wasserstoffs sich erweitern, wenn die Entladung disruptiv wird, und dafs sie endlich bei zunehmender Spannung des Gases ein continuirliches Spectrum bilden. Das Spectrum No. 4 des Hrn. Wüllner ist also nichts als das gewöhnliche des Wasserstoffs.

Plücker ist der erste, welcher beim Wasserstoff ein zweites Spectrum angegeben hat, hauptsächlich charakterisirt durch eine Unmasse von Linien zu beiden Seiten von *D* und gegen *C*. Diefs Spectrum zeigt sich gewöhnlich gleichzeitig mit dem vorhergehenden, unterscheidet sich aber von ihm durch mehre wesentliche Charaktere. Leitet man die Entladung des Rühmkorff'schen Apparats durch eine mit verdünntem Wasserstoff gefüllte Geifsler'sche Röhre, so erhält man in einem rotirenden Spiegel zwei getrennte Bilder vom glühenden Gase, die den beiden Spectren entsprechen. Das eine derselben erscheint als eine isolirte Linie, welche anzeigt, dafs das Licht darin von sehr kurzer Dauer ist; das andere dagegen verbreitert sich zu einer Zone, die horizontal von hellen und dunklen Strichen durch-

setzt ist. Man mufs sich bei diesem Versuch die Geifsler'sche Röhre und die Rotationsaxe des Spiegels als vertikal vorstellen. Die Dauer des letzteren Bildes betrug in meinem Versuch 5 bis 6 Tausendstel einer Sekunde [1]).

Dieses Bild verschwindet sogleich, so wie man die Entladung durch Hinzufügung eines Condensators disruptiv macht. Diese Eigenschaft, sowie die sie begleitende Schichtung des Lichts, zeigt an, dafs man sich hier in Gegenwart einer Verbindung des Wasserstoffs entweder mit sich selbst (*avec lui-même*) oder einem fremden Körper befindet. Dieser letzte Fall ist der wahrscheinlichere. Hr. Berthelot hat in den *Compt. rend.* einige Beobachtungen über ein Spectrum veröffentlicht, welches er mittelst einer Verbindung von Wasserstoff und Benzin erhielt. Er nimmt an das Spectrum gehöre dem *Acetylen* an und sey zuvor noch' nicht beobachtet. Diefs ist jedoch nicht der Fall. Bei Wiederholung des Berthelot'schen Versuchs habe ich gefunden, dafs das von ihm erhaltene Spectrum nichts anderes ist, als das Wasserstoffspectrum No. 2 von Plücker und Wüllner. Wenn jedoch das Acetylen, gemengt mit einer hinreichenden Menge Wasserstoff, sich in einer Geifsler'schen Röhre unverändert hält, wie Hr. Berthelot gezeigt hat, so dafs eine Zersetzung, wenn sie stattfindet, immer von einer entsprechenden Verbindung begleitet ist, so hindert nichts anzunehmen, dafs das Wasserstoffspectrum No. 2 dem Acetylen angehöre.

Ich schreite jetzt zum dritten der Spectren, welche Hr. Wüllner beim Wasserstoff zu finden geglaubt hat. Dieses Spectrum, welches, wenn es diesem Gase angehörte, vollkommen neu seyn würde, ist aller Wahrscheinlichkeit nichts als das des *Schwefels*. Diefs beweist, glaube ich, aufs positivste die folgende Tafel, welche die Wellenlängen des

1) Um die Dauer des Bildes zu bestimmen, wandte ich die Flammen des Hrn. König an. Projicirt man gleichzeitig auf den rotirenden Spiegel die durch eine Pfeife aufgeregte Flamme, so hat man einen Maafsstab, mittelst dessen man leicht die Dauer der Lichtphänomene bestimmen kann, sobald diese Dauer sehr kurz ist.

Schwefeldampfes und die des von Hrn. Wüllner bestimmten dritten Wasserstoffspectrums enthält. Die Unterschiede, welche in beiden Reihen vorkommen, erklären sich leicht durch die Betrachtung, dafs die angegebenen Wellenlängen, sowohl die des Schwefels, als die des Wüllner'schen Spectrums nicht alle wünschenswerthe Genauigkeit besitzen.

Angebliches Wasserstoffspectrum.	Schwefelspectrum.
1) Gruppe von 3 Strichen; mittlerer Strich 5647	5671 5645 5613
2) Gruppe von 3 Strichen; mittlerer Strich 5469	5474 5451 5432
3) Gruppe von 2 Strichen; zweiter Strich 5334	5345 5322
4) Gruppe von 2 Strichen; erster Strich 5221	5207 5191
5) Gruppe von 3 Strichen; mittlerer Strich 5015	5027 5013 4994
6) Gruppe von über 6 Str.; mittlerer Strich 4930	4926.

Ich beharre also bei der Meinung, dafs der Wasserstoff nur *ein* Spectrum hat, dasselbe, welches man im Licht der Sonne und der Fixsterne wiederfindet.

Beim *Sauerstoff* hat Hr. Wüllner, aufser dem bekannten Spectrum, zwei neue beobachtet, die ich Kürze halber mit No. 2, und No. 3 bezeichnen will. Nach der von No. 2 gegebenen Beschreibung besteht es aus vier nüancirten Streifen mit scharfen Rändern auf Seite des rothen Feldes im Spectrum. Um eine genauere Idee von der Lage dieser Streifen zu bekommen, construirte ich das Spectrum mittelst der von Hrn. Wüllner gegebenen Ablenkungs-Minima. Ich fand, dafs es viele Aehnlichkeit mit dem Spectrum des Kohlenoxyds zeigte. Ich bestimmte dann die Wellenlängen dieser vier Streifen durch Construction, und mit Hülfe der schon von Hrn. Wüllner berechneten Wellenlängen. Die

folgende Tafel giebt die so erhaltenen Werthe und die Wellenlängen beim Kohlenoxyd.

	Angebliches Sauerstoffspectrums No. 2.		Spectrum des Kohlenoxyds.
1)	Erster Streif	5620	5609
2)	Zweiter Streif	5203	5196
3)	Dritter Streif	4835	4834
4)	Vierter Streif	4506	4510.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung vollkommen befriedigend. Fügen wir hinzu, dafs sie es auch in den Details ist, z. B. in der Gegenwart eine schwächer nüancirte Linie zwischen 1 und 2, und zweier nüancirten Streifen im rothen Felde. Demnach ist es unmöglich zu bezweifeln, dafs das Spectrum No. 2. dem *Kohlenoxyd* angehöre.

Bleibt noch das Spectrum No. 3. Dieses gehört ebenfalls nicht dem Sauerstoff an; vielleicht findet man darin einige Linien des bekannten Sauerstoffspectrums, aber die meisten Linien gehören dem *Chlor* an. Die folgende Tafel, welche die Wellenlängen des Chlorspectrums und die des Spectrums No. 3 enthält, setzt dieſs aufser Zweifel.

	Angebliches Sauerstoffspectrum No. 3.			
1. Grofse Gruppe	Erster Strich	5461	5460	Chlor
	Letzter do.	5404	5399	
2. Breite Gruppe	Erster do.	5215	5213	
	Mittl. sehr hell do.	5152		Sauerstoff?
	Letzter do.	5090		
3. Gruppe von 6 Str.	Erster do.	4938	4940	Chlor
	Letzter do.	4893	4895	
4. Breite Gruppe.	Letzter Strich	4805	4820 4808 4793	
5. Gruppe von 3 Str.	Erster Strich	4652	4647	
	Zweiter do.	4644	4642	Sauerstoff
	Dritter do.	4637	4630	Chlor
6. Violetter Strich		4418	4417	Sauerstoff
7. Violetter Strich		4261	?	

Das Resultat der vorstehenden Untersuchung ist also, dafs wir bis jetzt kein anderes Sauerstoffspectrum kennen als das, welches ich schon 1853 beobachtete und Plücker späterhin mit grofser Sorgfalt studirte.

Ich erlaube mir noch einige Worte über die vom Magnetismus auf die Gasspectra ausgeübte Wirkung; diese Betrachtungen stehen in innigem Zusammenhang mit dem Vorhergehenden. Nach Hrn. Trève nimmt das Spectrum unter dem Einflufs dieser Wirkung, ein ganz anderes Ansehen an, so dafs man im Stande wäre, nicht allein durch eine Temperatur-Erhöhung, sondern auch durch den Magnetismus die vielfachen Spectren zu erzeugen, die nach der Meinung dieses Physikers bei den Gasen vorkommen. Diefs ist in mehrfacher Hinsicht richtig, allein die Erklärung dieses Phänomens scheint mir eine andere zu seyn als die gegebene. Die Modification im Ansehen der Spectren hängt nämlich einfach davon ab, dafs die *Wirkung des Magnetismus andere Substanzen oder andere Verbindungen in den Glühzustand versetzt.* In gewissen Fällen kann die Wirkung des Magnetismus einigermafsen verglichen werden mit der, welche die Hinzufügung eines Condensators zum Rühmkorff'schen Apparat hervorbringt; allein der Magnetismus scheint auch eine Art von chemischer Wirkung auszuüben, indem er die Entstehung gewisser Verbindungen hindert und die anderer hervorruft oder erleichtert.

So gab eine Geifsler'sche Röhre zwischen den Polen eines Elektromagnets das gewöhnliche Spectrum des Kohlenwasserstoffs, ohne Dazwischenkunft des Magnets aber das des Kohlenoxyds, wobei die Linien des Wasserstoffs nicht sichtbar waren.

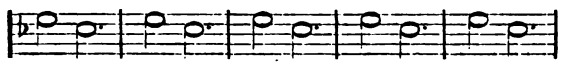
In einer anderen Röhre, gefüllt mit durch Wassersetzung erhaltenem und durch Schwefelsäure getrocknetem Wasserstoff, welche die beiden Plücker'schen Wasserstoffspectra gab, erschienen unter Wirkung des Magnetismus, die Linien des Schwefels, welche Hr. Wüllner als das Wasserstoffspectrum No. 3 bildend ansieht, während das Spectrum des Kohlenoxyds an den Poldrähten auftrat.

Ohne Zweifel wäre es noch zu früh, ein Gesetz für diese Veränderungen aufstellen zu wollen; allein ein positives Factum ist es, dafs durch die Wirkung der Magnetkräfte kein neues und eigenthümliches Spectrum erzeugt wird.

XI. *Der Kukuksruf in akustischer Beziehung; vom Prof. J. J. Oppel.*

(Aus d. Jahresbericht. der physikal. Vereins in Frankfurt a. M. 1869—70.)

Den Ruf des Kukuks kennt zwar jedes Kind. Dennoch läfst er in akustischer Beziehung der genaueren Beobachtung noch einen hinlänglichen Spielraum. Die beiden Töne, aus welchem er bekanntlich zu bestehen scheint, giebt der gelehrte Akustiker des 17ten Jahrhunderts, Athanasius Kircher, so mit Noten wieder:



Beethoven ahmt in seiner bekannten »Pastoral-Symphonie« den Kukuksruf mittelst der Töne $d^2 b^1$ nach. Aehnliche Nachahmungen finden sich in der malenden Musik vielfach, namentlich in mehren Volks- und Kinderliedern älterer und neuerer Zeit, von denen mir im Augenblick drei erinnerlich sind. In einem der letzteren, das hier noch viel in Schulen gesungen wird, besteht die Wiedergabe in den Tönen $c^2 a^1$ (jenes eine halbe, dieses eine Viertelnote), in zwei älteren aus einer grofsen, beziehungsweise kleinen Terz auf ungefähr eben so hoher Tonstufe.

Ich habe nun bei gelegentlichen Spatziergängen usw. im Verlaufe mehrer Jahrzehnte über anderthalb hundert Beispiele des Kukuksrufs sofort beim Vernehmen desselben notirt, und dabei — wenigstens für unsere hiesige Gegend (Frankfurt) — folgende Wahrnehmungen gemacht.

Was zuerst den Rhythmus anlangt, so stimmt der in

mehren der besagten Nachahmungen vorkommende *dreitheilige Tact* wenig mit der Natur. Ich wenigstens fand die beiden Töne statt von fast genau *gleicher Länge* und von den zwei nächst folgenden durch eine mit beiden zusammenhängende ungefähr gleich lange Pause getrennt, so dafs man das Ganze jedenfalls in viertheiligem Tacte schreiben müfste.

Das *Intervall* der beiden Töne, sowie die *absolute Tonhöhe* ist je nach den Individuen (und Zeiten?) *verschieden*. Beides jedoch nur innerhalb eines mäfsigen Spielraums. Das gröfste der mir vorgekommenen Intervalle ist eine verminderte Quinte ($ges^2\ c^2$), das kleinste eine etwas zu knappe grofse Sekunde ($d^2\ c^2$ oder $des^2\ c^2$). Beide jedoch nur vereinzelt wahrgenommen. Die reine Quart dagegen ist keineswegs selten; allerdings, aber bei weitem am *häufigsten* (nämlich in 123 Fällen unter 157 beobachteten) fand ich die *Terz*, und zwar bald die reine grofse, bald die reine kleine, noch weit häufiger aber eine unreine, ein Intervall, das für eine grofse Terz etwas zu klein, für eine kleine zu grofs erscheint, und das ich gewöhnlich schlechthin als »*Kukuksterz*« bezeichnet habe. In dem mit Noten geschriebenen Beispielen habe ich freilich alle Terzen, welche näher an der grofsen lagen, als grofse, alle die der kleinen näher kamen, als kleine notirt, und nur in denjenigen Fällen, (ich zähle 9 unter den erwähnten 123), wo die Schärfe meines Ohrs nicht ausreichte, jene Fragen des Näherliegens zu entscheiden, d. h. wo mir das gehörte Intervall genau in der Mitte zwischen grofser und kleiner Terz zu schweben schien, ward diese Zweideutigkeit durch ein eingeklammertes Erhöhungs- oder Erniedrigungszeichen vor einer der beiden Noten angedeutet. Jedenfalls aber herrscht (wenigstens in den von mir gesammelten Beispielen) das gröfsere Intervall vor: ich habe 70 *grofse* gegen 44 *kleine* Terzen notirt (aufser jenen 9 ganz zweideutigen).

Bezüglich der absoluten Tonhöhe, die mittelst der Stimmgabel bestimmt ward [1]), fand ich den höheren der beiden

1) Nach blofser Schätzung des *Ohrs* notirte Beispiele habe ich hier unberücksichtigt (respective ungezählt) gelassen.

Töne nie über *ges*^{2} bis *g*^{2} hinaus, — den tieferen nie unter *h*^{1} hinabgehend, und beide Gränzen (namentlich die erstere) nur selten erreicht. Insbesondere sind mir die in jenen Nachahmungen gebrauchten Töne *d*^{2} und *b*^{1} oder gar *c*^{2} und *a*^{1} bis jetzt niemals begegnet. Am häufigsten waren unter den »grofsen« Terzen (incl. Annäherungen) *e*^{2}, *c*^{2} (34 unter 70), nächst dem *f*^{2} *des*^{2}, dann *fis*^{2} *d*^{2}; unter den »kleinen« bei weitem am häufigsten *c*^{2} *cis*^{2} (31 unter 44).

Beim *Beginn* des Rufes nach längerer Pause ist das Intervall oft in den zwei oder drei ersten Tacten, noch öfters blofs im ersten, um einen halben bis ganzen Ton *kleiner* als in der ganzen Reihe der folgenden; und zwar fand diese anfängliche Verminderung des Intervalls stets auf Kosten des *höheren* (anfangenden), wie des tieferen der beiden Töne statt; welcher letzterer vielmehr stets auf der gleich anfangs eingenommenen Stufe bis zu Ende verharrte. Einmal blieb dieser zweite Ton am Schlusse gänzlich aus.

Zuweilen endlich, obgleich nur selten, vernimmt man wohl auch einen *dreitönigen*, oder *dreisilbigen* Kukuksruf. Ich habe ihn bis jetzt nie in längerer Reihe, sondern höchstens *zweimal hintereinander* gehört, und davon nur zwei Fälle notirt. Im einen, wo er die beiden Schlufstacte einer längeren Reihe des sehr häufigen *f*^{2} *des*^{2} bildete, waren die drei Töne *f*^{2} *ges*^{2} *des*^{2}, *ges*^{2} *ges*^{2} *des*^{2}; im anderen, der, ebenfalls nur zwei Tacte bildend, isolirt vorkam, waren sie *f*^{2} *d*^{2} *h*^{1}, *f*^{2} *d*^{2} *h*^{1}. Doch sollen es, wie mir von einem zuverlässigen Beobachter mitgetheilt wird, auch die Töne eines vollkommnen *Durdreiklangs* (Quinte, Terz und Tonica) seyn.

XII. *Ueber die Darstellung von Collodiumpapier; von Emil Zettnow.*

Mancherlei Klagen über die schlechte Beschaffenheit der käuflichen Rohcollodien resp. der Wolle haben mich veranlafst, nach einer Methode zu suchen, welche es möglich macht, ein Produkt von fast stets gleicher Beschaffenheit zu erzielen. Als Cellulose eignet sich zur Nitrirung am besten Seidenpapier. Nachdem Braconnot 1833 beobachtet hatte, dafs Stärke, Sägespäne, Baumwolle und Leinen beim Uebergiefsen mit starker Salpetersäure eine schleimige Lösung geben, aus welcher Wasser einen weifsen pulverförmigen Körper abscheidet, der sich bei erhöhter Temperatur leicht entzündet, und Pelouze denselben Körper 1838 aus Papier und Leinenfasern dargestellt hatte, wurde die eigentliche Bereitung der Schiefsbaumwolle 1845 und 1846 zu gleicher Zeit von Schönbein in Basel, Böttger in Frankfurt a. M. und Otto in Braunschweig entdeckt, und letzterer publicirte seine Methode der Darstellung am 5. October 1846, während die beiden ersten Forscher ihr Verfahren geheim hielten und erst späterhin veröffentlichten. Aus der grofsen Anzahl von Männern, welche sich seit jener Zeit mit der Darstellung der nitrirten Cellulose beschäftigten, sind besonders Knop in Leipzig und Karmarsch nebst Heeren in Hannover hervorzuheben, welche unabhängig von einander die günstige Einwirkung der Schwefelsäure bei dem Vorgange der Nitrirung ausfindig machten; ferner Hadow, welcher den grofsen Einflufs zeigte, den die Stärke der angewendeten Säuren auf die Löslichkeit des erhaltenen Produkts ausübt; alsdann Mann, der eine praktische Vorschrift zur Darstellung einer Collodiumwolle von möglichst gleichmäfsigen Eigenschaften angab; Hardwich, welcher die Einwirkung eines Ueberschusses an Schwefelsäure studirte u. a. m.

Wenn auch die bisherigen Methoden, genau nach der

Vorschrift ihrer Autoren ausgeführt, ein tadelloses Product ergeben, so lassen dieselben nicht nur in der Praxis, sondern auch vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet, manches zu wünschen übrig. Es ist z. B. unrationell zu einem Gemisch von starker Salpetersäure 1,45 spec. Gew. und Schwefelsäure 1,845 spec. Gew. Wasser hinzuzusetzen, um die nöthige Verdünnung hervorzubringen, anstatt sich der im Preise niedriger stehenden und im Handel überall leicht zu beschaffenden verdünnteren Säuren zu bedienen. An Stelle der Baumwolle, welche im Kleinen wie im Grofsen eine ziemlich umständliche Reinigung erfordert, bedient man sich zweckmäfsiger einer guten Sorte von Seidenpapier, wie es Liesegang vorschlug, der zu gleicher Zeit eine Vorschrift zur Darstellung von Collodiumpapier veröffentlichte, leider jedoch so wenig genau, dafs ein gleichmäfsiges Produkt nicht zu erzielen ist.

Ich unternahm es daher, zwei Reihen von Versuchen anzustellen; die eine, um die Einwirkung zu erforschen, welche die verschiedene Stärke der verwendeten Säuren auf ein und dasselbe Papier ausübt; die zweite, um zu constatiren, wie sich verschiedene Papiersorten unter denselben Umständen verhalten.

Das spec. Gew. der Säuren wurde vermittelst eines Kolbens von 100 CC. Inhalt auf einer gewöhnlichen 0,05 angebenden Tarirwaage bestimmt; das Seidenpapier stets lufttrocken abgewogen und die Zunahme ebenfalls in lufttrocknem Zustande bestimmt; dasselbe Papier diente bei den Versuchen 1 bis 21 und nur bei Versuch 2 wurde ein Theil desselben durch ein anderes mit gröfserem Leimgehalt erhitzt.

Erste Reihe der Versuche.

A) Darstellung des Collodiumpapiers.

I. 550 CC. Salpeters. v. 1,47 spec. Gew. bei 20°
550 » Schwefels. v. 1,845 » » » »

wurden gemischt, wobei die Temperatur auf 48° C. stieg, und innerhalb 7 bis 8 Min. 60,0 in lange Streifen zerschnit-

tenes Seidenpapier eingeweicht; sowohl nach 10 Min. als nach 12 St. zeigte sich das Papier bei der Probe *unlöslich*.

Sein Gewicht betrug 97,0; es hatte also um 62 Proc. zugenommen. Da die Säuren offenbar zu stark waren, so wurden

II zu der Mutterlauge, welche 550 CC. betrug und bei 17° das spec. Gew. 1,70 zeigte, 75 CC. Wasser gesetzt. 18,0 Papier zweierlei Art, von welchem die eine Sorte ihres stärkeren Leimgehaltes wegen sich etwas gelblich färbte, während die andere völlig weifs blieb, wie beim ersten Versuch zeigten sich bei 55° C. eingeweicht nach einer Stunde . . . . . *löslich* und hatten um 42 Proc. an Gewicht zugenommen, da die Ausbeute 25,7 betrug.

III. In die Mutterlauge von II, welche 420 CC. betrug, wurden 14,0 Papier eingeweicht; nach 2 Stunden geprobt erwies es sich . . . . . *löslich* und wogen 19,0, hatten also um 36 Proc. zugenommen. Weitere Versuche, die Mutterlauge zu verwerthen, schlugen fehl, denn es blieb

IV beim Einweichen von Papier in die Mutterlauge von III dasselbe sowohl nach einigen Stunden als Tagen . . . . . *unlöslich* und wurde das erhaltene Produkt nicht aufbewahrt.

Da die bei dem ersten Versuch verwendeten Säuren sich als zu stark erwiesen, so wurden einige Versuche angestellt, um zu erfahren, in wie weit das Gewicht der Salpetersäure erniedrigt werden durfte, ohne der Güte des Produktes zu schaden. Es wurden in Folge dessen

V. 50 CC. Salpeters. v. 1,470 spec. Gew. mit
100 » » » » 1,364 » » gemischt,

so dafs man 150 CC. von 1,40 spec. Gew. erhielt: zu dieser Salpetersäure wurden 150 CC. Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. gefügt; in die Mischung, welche 55° C. zeigte, 18,0 Papier eingeweicht. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde sowohl als nach 8 Stunden zeigte es sich gut . . . . . *löslich* und wog 25,0 = 39 Proc. Zunahme.

VI. Die Mutterlauge von V lieferte bei 50° C. beim Einweichen von 6,5 Papier 9,0 eines Produktes, welches . . . . . *unlöslich* war und 38,5 Proc. Gewichtszunahme zeigt.

Um zu erfahren, in wie weit die gewöhnliche Salpetersäure des Handels, welche als doppeltes Scheidewasser meistentheils von 1,365 spec. Gew. vorkommt, sich zur Darstellung von Collodiumpapier eignet, wurden bei Versuch

VII zur Probe 20 CC. Salpeters. v. 1,363 spec. Gew.
mit 20 » Schwefels. v. 1,840 » »

gemischt und zu der Mischung, da sie bei 55° CC. das eingetauchte Papier mit Leichtigkeit auflöste, noch 20 CC. derselben Schwefelsäure hinzugesetzt. Einige eingetauchte Streifen Papier zeigten sich nach 2 Stunden . *löslich*,
nach 24 » . . *unlöslich*.

Der Versuch VII wurde mit etwas gröfseren Mengen wiederholt und zu diesem Zwecke

VIII. 50 CC. Salpeters. von 1,363 spec. Gew. mit
100 » Schwefels. von 1,840 » »

gemischt, und bei 68° C. 3,0 Papier eingetaucht. Dasselbe war nach 15 Min., während welcher Zeit die Temperatur auf 50° C. gesunken war, etwas zerfressen, zeigte sich bei der Probe . . . . . *löslich* und zerging beim späteren Waschen völlig, so dafs die Ausbeute nur 2,9 betrug und viel Verlust stattgefunden hatte. Als bei Versuch

IX dasselbe Säuregemisch wie bei VIII, jedoch statt des Seidenpapieres 6,0 käufliches Pergamentpapier genommen wurde, hatte sich dasselbe bei 58° — 60° nach 15 Min. völlig zu einer klaren Flüssigkeit gelöst.

Da durch Versuch VII die Brauchbarkeit der gewöhnlichen Salpetersäure zur Darstellung von Collodiumpapier constatirt; der Versuch VIII und IX, jedoch kein befriedigendes Resultat gegeben hatte, wurden in dieselbe Säuremischung wie bei VIII einige Streifen sowohl von Seiden- als Pergamentpapier getaucht, und zwar

X bei 20° C. Es erwies sich das Seidenpapier sowie das Pergamentpapier selbst nach 5 Tagen unlöslich.

XI. Bei 58° C. 10 Min. nach dem Einweichen betrug die Temperatur 40° C.; nach 15 Min. = 38° und es war das Seidenpapier . . . . . *löslich*
das Pergamentpapier . . . . . *unlöslich*
nach 30 Min. = 30° Löslichkeit dieselbe wie nach 15 Min.
5 Stunden später war $T = 24°$;
24 » » » 23°;
und die Löslichkeit dieselbe wie nach 15 Min.

Nach 2 Tagen war das Pergamentpapier gut löslich, das Seidenpapier theilweise . . . . . *unlöslich*; nach 4 Tagen: dasselbe Verhältnifs.

Um die Gewichtszunahme zu erfahren, und ein zur Bereitung von Collodium taugliches Präparat zu erhalten, wurden

XII in dieselbe Säuremischung wie bei

XIII 6,0 Pergamentpapier bei 52° getaucht, und diese Temperatur constant erhalten bis das Papier sich *löslich* zeigte; nach 30 Min. löste es sich schlecht, nach 1 Stunde leicht, war jedoch mürbe und zerfressen. Die Ausbeute betrug 5,9; es war also viel gelöst.

Derselbe Versuch wie bei XII, jedoch mit der dreifachen Menge und 12,0 Seidenpapier ergab

XIII ein nach 20 Min. völlig . . . . . *lösliches* Product, welches 16,0 wog und beim Waschen in kleinere Stücke sich zertheilte. Die Gewichtszunahme betrug also $33\frac{1}{3}\,\%$. — Zur Verwerthung der Mutterlauge wurden

XIV, da sie bei 45° C. das Papier auflöste; zu 260 CC. derselben 50 CC. Schwefelsäure von 1,820 spec. Gew. gesetzt, 15 Min. nach dem Eintauchen war die Temperatur von 45° auf 40° gesunken und das Papier . . *löslich*; sein Gewicht betrug jedoch nur 9,9 während 10,0 angewendet waren.

Da die englische Schwefelsäure des Handels meistentheils nicht das spec. Gew. 1,84 sondern nur 1,82 bis 1,83 zeigt, so wurden bei Versuch

XV 150 CC. Salps. von 1,363 spec. Gew.
mit 400 » » » 1,820 » »
gemischt und in diese 59° heifse Mischung 12,0 Papier eingetaucht. Nach dem Einweichen betrug die Temperatur 51° und sank nach 20 Min. auf 47°; eine alsdann herausgenommene Probe erwies sich als . . . . . *löslich* und die Ausbeute betrug 16,8 = 40 % Zunahme. Die Mutterlauge von XV liefs sich bei Versuch

XVI und XVII trotz Zusatz von Schwefelsäure nicht verarbeiten, da sie das Papier klar löste.

Von den bisherigen Versuchen hatte No. V das scheinbar günstigste Resultat geliefert, und es war vielleicht die Mutterlauge, die bei VI ein lösliches Product geliefert hatte, bei höherer Temperatur als 20° günstig zu verwerthen. In Folge dessen wurden die Versuche wiederholt, indem man

XVIII 40 CC. Salp. von 1,47 spec. Gew.
mit 80 » » » 1,363 » »
mischte und 120 CC. Schwefelsäure von 1,840 hinzusetzte. 10,0 Papier bei 50° eingeweicht, zeigte sich nach 25 Min. gut . . . . . *löslich.*

Die Temperatur war auf 33° gesunken, und die Ausbeute betrug 14,2 = 42 % Zunahme. — Als

XIX die Mutterlauge, 140 CC. auf 45° erhitzt wurde, zeigten sich 7,5 Papier 15 Minuten nach dem Einweichen . . . . . *unlöslich*
ebenso nach 1 Stunde wie nach 16 Stunden, wo die Temperatur nur 25° betrug; war das Papier stark gefressen, jedoch noch unlöslich, nach 4 Tagen aufgelöst.

Hierauf wurde der Versuch XV und XVI wiederholt, als Versuch XX und XXI und genau dasselbe Resultat erhalten. Das Präparat No. XX hatte um 42 % an Gewicht zugenommen.

B) Darstellung der Rohcollodien.

Von den obigen 21 Versuchen hatten 10 ein zur Darstellung von Collodium geeignetes lösliches Product ergeben, nämlich die No. 2. 3. 5. 8. 12. 13. 14. 15. 18. 20. und es

wurden von denselben Rohcollodien angesetzt. — Sämmtliche Proben hatten ungefähr acht Tage in einem verschlossenen Kasten gelegen und es war daher ihr hygroscopischer Wassergehalt, als ziemlich gleich anzunehmen; von einer jeden Probe wurden je 4,0 abgewogen und mit 100 CC. Alkohol und 100 CC. Aether übergossen; von No. 2 wurden 2 Collodien angesetzt, nämlich No. 2 mit dem gelben, No. 2ª mit dem weifsen Papier.

Es lösten sich mit sehr geringem Absatz die No. 2. 2ª. 5. 8. 20.; mit etwas mehr die anderen Sorten, doch war bei keiner der Absatz sehr bedeutend. Als viel zu dick erwiesen sich No. 2. 2ª. 20. Es wurden deswegen noch 100 CC. Alkohol und 100 CC. Aether hinzugesetzt, so dafs dieselben $1\frac{1}{4}$ % Papier enthielten. Die sonstigen Eigenschaften ergeben sich aus folgender Uebersicht.

No. 2 schwach gelb gefärbt, nach 8 Tagen klar, mit sehr wenig dunkelbraunem Satz: lieferte eine feste Schicht.

No. 2ª zeigte sich etwas dünnflüssiger als No 2, war wasserhell und äufserst gering opalisirend; die Schicht zusammenhängend und fest

No. 3 zeigte sich etwas dickflüssiger als No. 2; der Absatz bestand theilweise aus ungelösten Häuten; die Festigkeit der Schicht war gut; jedoch zeigte dieselbe beim Trocknen einen leichten blauen Schein.

No. 5 erwies sich etwas dünnflüssiger als No. 3 und diesen im Uebrigen gleich, No. 8 war sehr dünnflüssig, wasserklar und zeigte eine feste Schicht.

No. 12 fast so dünnflüssig wie Wasser absolut klar. Die Schicht wurde beim Trocknen undurchsichtig, bläulich und war mürbe.

No. 13 bis No. 20 hatten sehr übereinstimmende Eigenschaften und unterscheiden sich nur durch die etwas gröfsere oder geringere Flüssigkeit; sie hatten sonst gute Eigenschaften.

C) Darstellung der Aequivalent-Collodien.

Nachdem die Rohcollodien sich völlig geklärt hatten, wurden von einem jeden derselben 100 CC. mit reinem

Jod- und Bromkadmium versetzt. Ich hatte mir, da die käuflichen Präparate meistentheils Zink enthalten, chemisch reines Brom- und Jodkadmium dargestellt und von diesen im wasserfreien Zustande 18,0 Jodkadmium in 300 CC. Alkohol und 13,52 Bromkadmium entsprechend 17,0 krystallisirtem Salz in derselben Menge Alkohol aufgelöst. Von diesen Auflösungen wurden zu je

100 CC. Rohcollodium
20 CC. Jodkadmiumlösung
10 CC. Bromkadmiumlösung

gesetzt, so dafs das Aequivalent-Collodium etwa $1\frac{3}{4}\,\%$ Kadmiumsalze enthielt. —

Sämmtliche Collodien hatten sich am zweiten Tage hellgelb gefärbt, und behielten die Färbung, welche weder stärker wurde noch abnahm, bei. Dieselbe blieb noch fernerhin in derselben Stärke als sämmtliche Collodien 8 Wochen nach Beendigung der Versuche zusammengegossen wurden. In ihren anderweitigen äufseren Merkmalen zeichnete sich keines von den andern besonders aus. —

D) Prüfung der Collodien.

Etwa 14 Tage nach dem Ansetzen der Collodien wurden dieselben der Prüfung, welche auf zwei aufeinander folgenden Tagen vorgenommen wurde und vom blauen Himmel begünstigt war, folgendermafsen unterworfen:

Als aufzunehmender Gegenstand diente eine mit schwarzer Draperie versehene Gypsbüste; sämmtliche Platten wurden mit demselben Silberbade gemacht, und zwar von jedem Collodium 4 Stück in derartiger Reihenfolge: 2 und 2^a, 2^a und 2, 2^a und 3, 3 und 2^a, 3 und 5, 5 und 3 usw., schliefslich 20 und 2, 2 und 20, alle Platten wurden aufbewahrt, nd es konnten durch späteres Vergleichen die durch das Licht oder sonstige verschiedene Umstände hervorgebrachten Ungleichmäfsigkeiten leichter beseitigt werden. Die Entwicklung geschah mit Eisenvitriol, 50,0 auf 1 Litre Wasser, mit 2 CC. Schwefelsäure und der nöthigen Menge

Alkohol versetzt; die Fixirung mit unterschwefligsaurem Natron

In der Empfindlichkeit und Intensität der Bilder zeigten sich fast völlig gleich No. 2, 2ª, 13, 15, 20. Das Bild war im Durchschnitt mit 5 bis 6 Secunden ausexponirt und zeigt ein detaillirtes Bild der Schwärzen, während das Bild des Gypses noch rein und klar war. Ebenso gute Eigenschaften zeigten die No. 3, 5, 8 und 22; am fixirten Bilde machte sich jedoch ein bei 3 schwacher, bei 8 stärkerer blauer Schein bemerklich; erst im Verlauf der weiteren Untersuchung fand ich, da einige andere Collodien dieselbe bläuliche Färbung zeigten, dafs dieselbe von zu geringem Alkoholgehalt der betreffenden Collodien herrührt und sogleich verschwindet, wenn ein Theil des Aethers abgedampft und alsdann durch Alkohol ersetzt ist. Die Intensität des Bildes war fast noch gröfser als bei den zuerst genannten Sorten.

Weniger empfindlich, als die bereits erwähnten Collodien, so dafs man den vierten bis dritten Theil der Zeit länger exponiren mufste, und mit noch stärkerem blauen Schein, der jedoch durch gröfseren Alkoholzusatz verschwand, versehen, waren die No. 5, 12, 14, 18. Im Uebrigen waren die erhaltenen Bilder klar und sowohl das Bild des Gypses als das der schwarzen Draperie befriedigend.

Als praktisches Resultat der ersten Versuchsreihe ist also folgendes anzunehmen: Ein nach No. 2, 5, 13, 15 und 20 hergestelltes Collodiumpapier giebt als Aequivalent-Collodiumpapier angesetzt, ein den Anforderungen entsprechendes Bild. Die Aufgabe, welche die

Zweite Reihe der Versuche

zu lösen hatte, bestand darin, die Einwirkung ein und desselben Säuregemisches auf verschiedene Papiersorten zu studiren. Ich verschaffte mir zu diesem Zwecke Seidenpapier aus sechs verschiedenen Handlungen und erhielt durch Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften eine Bestätigung für die Angabe der Händler, dafs sie in Wirklichkeit aus sechs verschiedenen Fabriken stammten. Durch

Behandlung dieser Papiersorten mit demselben Säuregemisch wie bei XV und XX stellte ich mir 10 verschiedene Collodiumpapiere dar, nämlich No. XXI bis XXXII, setzte, wie bei der ersten Versuchsreihe, Roh- und Aequivalent-Collodien an und fand bei der Prüfung, welche drei Tage nach dem Ansetzen Statt fand, dafs sämmtliche Collodien mit einer einzigen Ausnahme »reif« waren und dafs die Bilder, welche sie lieferten, in der Intensität nur geringe Unterschiede zeigten, während die Empfindlichkeit bei allen innerhalb fast ebenso geringer Grenzen schwankte, wie die übrigen Eigenschaften.

Berlin, 29. October 1871.

XIII. *Ueber die mikroskopische Zusammensetzung von Thonschiefern und Dachschiefern;* von *Ferdinand Zirkel* in *Leipzig*.

Wie überhaupt um die sedimentären Gesteine, welche als Glieder geschichteter Formationen auftreten, so hat man sich auch um die Thonschiefer und Dachschiefer bisher in mikroskopischer Hinsicht wenig oder gar nicht gekümmert. Einerseits schien nach der üblichen petrographischen Definition eine mikroskopische Untersuchung dieser »klastischen Schiefer« nur wenig versprechend und kaum eigentlich nothwendig, andererseits mag vielleicht der Versuch, aus solchen Felsarten Dünnschliffe der gewöhnlichen Art herzustellen, wegen deren Weichheit und leichten Zerreiblichkeit mehrfach gescheitert seyn.

Anderweitige Studien über die krystallinischen Schiefergesteine veranlafsten mich, auch diese entschieden sedimentären Schiefer in der angedeuteten Richtung etwas näher zu betrachten. Die Anfertigung von tauglichen Präparaten gelang aber erst nach manchen mifsglückten Bemühungen.

Bei der ungewöhnlichen Feinheit der zusammensetzenden Theile genügt eine einzige zu stark ausgeführte reibende Bewegung, um das fast dünn gewordene weiche Plättchen ganz von dem Gläschen zu entfernen, ein auf der Schleifplatte liegendes winziges fremdes Körnchen, um dasselbe zur Unkenntlichkeit zu zerkratzen. Und gerade vermöge der Kleinheit dieser constituirenden Elemente, welche den Schiefern eben ihr homogenes Aussehen verleiht, ist eine absonderliche Dünne der Präparate erforderlich. Schliefslich hat grofse Behutsamkeit es ermöglicht, bis jetzt ungefähr 25 theilweise quadratzollgrofse pellucide Dünnschliffe von Dach- und Thonschiefern anzufertigen, welche über den gröfsten Theil ihrer Oberfläche hin die mikroskopische Analyse gestatten.

Die vorläufig untersuchten Thonschiefer gehören der silurischen und devonischen Formation an und stammen u. a. von Caub am Rhein, Müllenbach bei Cochem an der Mosel, Montjoie, Wissenbach in Nassau, Olpe und Brilon in Westphalen, Saalfeld, Schleiz, Lischwitz bei Gera in Thüringen, Lösnitz in Sachsen, Goslar, Lauterthal im Harz, Plymouth in England. Zuvörderst sey erwähnt, dafs Präparate von Schiefern aus sehr entfernten Landstrichen oftmals eine solche Aehnlichkeit der mikroskopischen Structur und Zusammensetzung aufweisen, dafs man selbst nach langem Studium die einzelnen Vorkommnisse ohne Zuhülfenahme der Etiquette nicht von einander unterscheiden kann.

Das unerwartete Hauptresultat dieser Studien ist: dafs die in Rede stehenden Schiefer nicht, wie man bisher glaubte, blos aus klastischen und dialytischen Gesteins- und Mineralelementen bestehen, nicht lediglich den erhärteten, feinst zerriebenen Schlamm präexistirender Felsarten darstellen, sondern das sie mikroskopische, krystallinische und krystallisirte Gemengtheile in sich enthalten, welche zwar mitunter nur in minderer Menge vorhanden sind, sehr oft aber auch sogar die hauptsächlichste Rolle bei der Zusammensetzung jener Schiefer spielen.

Die in den Schieferpräparaten bei einer Vergröfserung

von ca. 400 an am meisten ins Auge fallenden ächt krystallinischen Gebilde sind gelblichbraune Nadeln von grofser Dünne; selten über 0,003^{mm} dick, und dann deutlich durchscheinend, werden sie oft so schmal, dafs ihre beiden Längsränder in einen einzigen selbst bei stärkster Vergröfserung haarfeinen schwarzen Strich zusammenzufallen scheinen; die Länge erreicht mitunter 0^{mm},02. Diese Krystallnadeln sind gewöhnlich gerade gezogen, doch kommen auch Biegungen und selbst hakenförmige Krümmungen, sowie anderweitige Verkrüppelungen derselben vor. Häufig ist auch die Vereinigung von zweien, dreien oder mehreren zu gabelartigen oder sternähnlichen Aggregaten, oder es haben sich an die Enden dickerer Nädelchen mitunter ganz dünne, wie feine Zäckchen angesetzt.

Diese Krystalle sind, wie die nach den Spaltungsflächen angefertigten Präparate lehren, fast alle der ursprünglichen Schieferungsebene parallel gelagert (ähnlich der Hornblendesäulchen der Hornblendeschiefer), durchsetzen dieselbe nicht etwa unter einem Winkel; ihre Längsaxen indessen weisen — abgesehen von den Gesteinen mit secundärer Schieferung — keinerlei Parallelismus, keinerlei sogenannte Streckung auf: wirr und bunt sind sie nach allen verschiedenen Richtungen in der Ebene solcher Dünnschliffe hindurchgestreut, hier lockerer und spärlicher, dort in förmlich wollflockenähnlichen dunkeln Haufwerken inniger und zahlreicher zusammengruppirt. Deshalb erscheinen auch in vielen sonst gleichmäfsig dicken Dünnschliffen bei sehr schwacher Vergröfserung hellere, nadelärmere und dunklere, daran reichere kleine Stellen. Aber an den meisten Thonschiefern nehmen sie überhaupt in so hervorragender Menge Antheil, dafs es in der That von ihnen wimmelt, bei starker Vergröfserung vielleicht am besten vergleichbar kurz zerschnittenen oder zerhackten dunkelblonden Haaren, welche man reichlich über eine Fläche hin ausgestreut hat. Die dunkle Farbe der meisten Thonschiefer wird in erster Linie durch diesen krystallinischen Gemengtheil hervorgebracht.

Ueber die eigentliche Gestalt dieser Krystalle läfst sich wegen ihrer Winzigkeit vorderhand nichts feststellen; dieselben gleichen langen und schmalen, oben und unten rundlich zugespitzten Cylindern: die kräftigern polarisiren aber ganz entschieden zwischen den Nicols. Wenn es gestattet ist, diese Mikrolithen mit einem makroskopisch bekannten Mineral zu identificiren, so möchte vielleicht die Annahme, sie gehörten der Hornblende an, am nächsten liegen, doch mufs diefs vorläufig eine Vermuthung bleiben, welche durch keinerlei wesentliche Gründe gestützt erscheint. Jedweder Gedanke, dafs diese Körper etwa splitterige Bruchstücke eines mechanisch zertrümmerten früher bestehenden Minerals seyen, ist vermöge ihrer Gestalt durchaus ausgeschlossen.

Bemerkenswerth ist, dafs in keinem der Dachschiefer, so viel derselben auch bis jetzt aus den verschiedensten Gegenden zur Untersuchung gelangten, diese gelbbraunen Krystallnadeln vermifst wurden, welche, wenn sie auch hier etwas gröfser und besser, dort etwas kleiner oder unregelmäfsiger beschaffen erschienen, doch meistens in sehr grofser Anzahl zugegen waren. Dieser Gemengtheil ist vielleicht der constanteste in den einzelnen Thonschiefern. Während in vielen Schiefern die Nädelchen im Allgemeinen alle recht wohl ausgebildet sind, finden sich in andern daneben auch ganz kurze stachelähnliche Individuen von derselben Beschaffenheit. Gelbbraune, rundliche, körnchenartige Gebilde, wie sie in manchen Dachschiefern sehr reichlich vorkommen, scheinen mit jenen Nädelchen, mit denen sie durch alle Dimensionsgrade verbunden sind, in entschiedenem Zusammenhang zu stehen, und das unentwickeltere Stadium eines gehemmten Wachsthums zu bezeichnen.

Ein ferneres krystallinisches Element der gewöhnlichen Thonschiefer sind blafsgrünliche oder lichtgelbliche, von Krystallflächen begränzte Blättchen eines glimmer- oder talkartigen Minerals, mit denjenigen ganz übereinstimmend, welche sich in hervorragender Weise an der Zusammensetzung der ächt krystallinischen sogenannten Thonschieferglimmer oder

Phyllite betheiligen. Da wo die eben erwähnten nadelförmigen Krystalle besonders reichlich vertreten sind, stellt sich auch dieses Mineral häufig ein.

Sehr viele Thonschiefer sind reich an makro- und mikroskopischen Körnchen von impellucidem Erz, von denen selbst die gröfseren besser in den Dünnschliffen als in den Handstücken hervortreten. Wohl häufiger dürfte dieses Erz aus Eisenkies als aus Magneteisen bestehen. Minutiöse rundliche Erzpünktchen haben sich oftmals zu mehreren Dutzenden schwarm- oder schweifartig nebeneinander gruppirt. Erwähnung verdient, dafs um die nadelstichgrofsen Eisenkieskörnchen herum sich so oft zarte krystallinische Glimmerblättchen mit streng concentrisch-radialer Anordnung in schönster Regelmäfsigkeit angesetzt finden. In andern Thonschiefern, z. B. denen des Harzes, liegen sehr reichliche kleine rundliche Körnchen von durchscheinender Beschaffenheit, und etwas lichterer oder dunkler braunrother Farbe, vermuthlich dem Eisenoxyd angehörig; sie sind zu winzig, um ihren optischen Charakter zwischen den Nicols zu prüfen. Andere schwarze, absolut undurchsichtige und ganz unregelmäfsig begrenzte mikroskopische Gebilde scheinen Kohlenflimmerchen zu seyn.

Der durch das Brausen mit Säuren sich kundgebende kohlensaure Kalk ist in den Thonschiefern oftmals deutlich als mikroskopische Kalkspathschüppchen zu erkennen: irregulär begrenzte farblose Stellen von schiefwinklig durchkreuzenden Sprüngen reichlich durchzogen und aufserordentlich häufig mit den Farben des angelaufenen Stahls polarisirend.

Von den eigentlich klastischen Elementen, welche bald in gröfserer Menge, bald aber auch in ganz zurücktretender Quantität die gewöhnlichen Thon- und Dachschiefer zusammensetzen helfen, konnten bis jetzt mit dem Mikroskop erkannt werden:

Ganz unregelmäfsig contourirte und ihre fragmentare Natur nicht verläugnende Partikel von Glimmer- oder Talk-Aggregaten, meist von blafsgrüner Farbe, bestehend aus zar-

ten, übereinander gefügten, sehr häufig etwas gebogenen, gewellten oder gekräuselten Lamellen.

Quarzstückchen, ebenfalls irregulär eckig oder — kantig, durch ihre compacte farblose Substanz, ihr Polarisiren in lebhaften Farben und die Regenbogenfarben der keilförmigen Splitter leicht gekennzeichnet.

Feldspathbruchstückchen, meist etwas zersetzt, welch eindessen, wenigstens im wohlerkennbaren Zustande, nicht gerade sonderlich häufig vorkommen.

Eine besondere Rolle spielt schliefslich die Kieselsäure in den Thonschiefern. Bisweilen gewahrt man in den Dünnschliffen farblose Stellen meist von einer eiförmigen oder rundlichen Umgränzung, welche im polarisirten Licht sehr lebhaft farbig werden, perlschnurartig aneinander gereihte Flüssigkeitseinschlüsse mit beweglichen Flächen enthalten und zweifelsohne dem Quarz angehören. Diese Quarzsubstanz hat aber mit den eben erwähnten, eckigen fragmentaren Körnern klastischer Natur nichts zu thun: ihre Ränder sind keineswegs scharfgezogen oder einigermaafsen wohlbegränzt, sondern verfliefsen förmlich und augenscheinlich in die umgebende Gesteinsmasse. Auch um diese Gebilde als Centrum stehen wohl radial angeordnete zarte Glimmerblättchen allzeitig herum.

Namentlich in den an krystallinischen Elementen besonders reichen Thonschiefern steht, am besten im polarisirten Licht als sehr erkennbar, zwischen den Gemengtheilen eine farblose Substanz, welche wie ein cämentirender Grundteig alles durchdringt, von homogener und dabei ächt amorpher Beschaffenheit ist, und sich allerorts optisch einfach brechend verhält. Mit gröfster Wahrscheinlichkeit wird diese Materie als eine opalartige gelten können. Oftmals scheint dieselbe einen lichtbräunlichgrauen Ton zu besitzen, was aber nur davon herrührt, dafs die sehr winzigen darin eingebetteten bräunlichgelben Krystallnädelchen — und Körnchen durch dieselbe hervorschimmern.

Von den bisher untersuchten Schiefern haben sich diejenigen von Saalfeld, Schleiz, Gera, von Lösnitz in Sachsen,

die (noch keineswegs phyllitartigen) aus dem Voigtland, die von Caub am Rhein, Cochem an der Mosel, Montjoie, am reichsten an krystallinischen Elementen erwiesen, welche hier, wie es scheint, beträchtlich über die ächt klastischen überwiegen. Die präparirten Handstücke von Wissenbach in Nassau, Olpe und Brilon in Westphalen bieten neben einzelnen schönen gelbbraunen Krystallnadeln sehr viele verkrüppelte Individuen dieser Art dar. Den schönsten Gegensatz zwischen krystallinischen und klastischen Bestandtheilen offenbarte ein Dachschiefer von Plymouth. Die Krystallnadeln sind hier recht ausgezeichnet entwickelt, kräftig und lang, aber spärlicher als in den rheinischen, thüringischen und sächsischen Schiefern. Der Dünnschliff enthält daneben eine ungeheuere Anzahl von eckigen und kantigen Quarzsplitterchen, und liefert im polarisirten Licht deshalb ein hübsches Mosaikbild. Hier ist das Verhältnifs gerade umgekehrt, wie bei jenen Vorkommnissen.

Ob die Schiefer jüngerer Formationen, z. B. die vortrefflichen eocänen Dachschiefer von Glarus sich ähnlich verhalten, müssen fernere Forschungen lehren. Freilich bezeichnen die vorstehenden Mittheilungen auch für die Uebergangsschiefer erst den Anfang unserer Kenntnisse.

In Anschlufs an die Ermittelung obiger Verhältnisse erhebt sich nun die Frage, ob der mikroskopisch-halbkrystallinische Zustand für den Thonschiefer ein mehr oder weniger ursprünglicher sey, ob er denselben bereits anfänglich, sey es unmittelbar bei seinem Absatz als niedergeschlagener Schlamm, sey es wenigstens vor seiner Verfestigung erlangt hat, — oder ob er hingegen in denselben (wie es die Theorie für die makroskopisch vollständig krystallinischen Schiefer annimmt) erst viel später im Lauf der geologischen Perioden durch nachträgliche, wie immer geartete metaphorische Vorgänge versetzt worden sey. Jede sorgfältige Untersuchung der Beschaffenheit der Dünnschliffe, jede vorurtheillose Betrachtung der Anzahl, Lagerungsweise und Vertheilung der krystallinischen Elemente, welche sich schwerlich erst in dem starren Gestein hinterher entwickelt

haben, hat bis jetzt immer mit der Ueberzeugung geendet, dafs der erste Theil jener Alternative ebenso wahrscheinlich, als der letzte unwahrscheinlich sey. In dieser Richtung weitergeführte Forschungen werden vielleicht nicht ohne Einfluſs bleiben auf unsere Auffassung eines der dunkelsten Kapitel der Geologie, die Entstehung der durch und durch krystallinischen Schiefergesteine.

XIV. *Ueber das Gefrieren des Wassers; von Hrn. Boussingault.*

(*Compt. rend. T. LXXIII, p. 77.*)

Die Kraft, mit welcher das Wasser sich bei seinem Gefrieren auszudehnen trachtet, ist eine bedeutende, weil sie gleich seyn mufs dem Druck, welcher auf ein Stück Eis ausgeübt werden müfste, um sein Volum um 0,08 zu verringern[1]). Auch ist längst erwiesen, dafs diese Ausdehnungskraft im Stande ist, die stärksten Hüllen zu zerreifsen. Als die Florentiner Akademiker eine mit Wasser gefüllte Hohlkugel von Kupfer einer intensiven Kälte aussetzten, barst dieselbe, obwohl die Metalldicke $\frac{67}{100}$ Zoll betrug. Huyghens brachte i. J. 1667 durch das Gefrieren des Wassers eine eiserne Kanone an zwei Stellen zum Platzen, obgleich sie eine Wanddicke von *einem Zoll* hatte[2]).

Diese Versuche sind klassisch geworden. Ich habe geglaubt, dafs es von gewissem Interesse seyn würde, sie zu wiederholen, und dabei das Wasser in einem Metallcylinder von viel gröfserer Festigkeit als einem von Eisen gefrieren zu lassen. Eine Stahlkanone z. B. erträgt, selbst bei

1) Die Dichte des Eises zu 0,92 angenommen.

2) *Tubus ferreus, cujus crassities erat unus digitus, aqua impletus et rite occlusus fuit; post* 12 *horas duobus in locis scissus est* (*Du Hamel, Acad. reg. libr. I, § 2, cap. I*).

schwacher Wanddicke, nach Artillerie-Versuchen, einen Druck von mehren Hunderten von Atmosphären. Gesetzt der Stahl gewährte einen hinreichenden Widerstand, so dürfte man nach theoretischen Gründen erwarten, dafs das in der Kanone enthaltene Wasser, ungeachtet der Temperatur-Erniedrigung, seinen flüssigen Zustand bewahre und zwar wegen des Widerstandes, welcher der seine Erkaltung von + 4°,1 C. ab begleitenden Ausdehnung entgegengesetzt wird.

Ein geschmiedeter Gufsstahlcylinder von 64 Centim. wurde bis zu einer Tiefe von 24 Centm. durchbohrt. Der innere Durchmesser betrug 1,3 Centm., die Wanddicke 8 Mllm.

Die undurchbohrte Basis der Kanone hatte eine sechsseitige Gestalt, um in einen Schraubstock gespannt werden zu können.

Das Ende der Kanone war von der Mündung ab mit einem Schraubengang versehen, auf welchen eine gufsstählerne Mutter pafste, die im Innern, zur Sicherung des Verschlusses, eine starke Bleischeibe enthielt. Eine in den Lauf gebrachte Stahlkugel hatte durch ihre Beweglichkeit oder Unbeweglichkeit anzuzeigen, ob das Wasser in der Kanone flüssig oder gefroren war.

Die Capacität der Kanone betrug ungefähr 59 Kubikcentimeter.

Am 26. Dec. 1870 wurde die zuvor auf + 4° erkaltete Stahlkanone mit nicht ausgekochtem, destillirtem Wasser von gleichfalls + 4° gefüllt. Nachdem man sie durch Aufschrauben des Deckels mittelst eines Hebel-Schlüssels verschlossen hatte (dieſs ist der schwierigste Theil des Versuchs) hörte man beim Umkehren derselben deutlich das Klimpern, welches der Fall der Stahlkugel verursachte.

Um 9 Uhr Morgens wurde der Apparat auf eine Terrasse gebracht, wo die Temperatur der Luft — 13° C. war. Mittags (bei — 12° C.) konnte man sich durch die Bewegung der Kugel überzeugen, dafs das Wasser flüssig geblieben war. Noch am Abend bei — 9° C. hatte es seine Fluidität behalten.

Am 27. December, 8 Uhr Morgens, zeigte das Thermometer — 24° C.; die Beweglichkeit der Stahlkugel bewies, dafs das Wasser nicht gefroren war.

Am 30. December, bei — 10° C., begann man die Kanone zu öffnen. Kaum hatte man angefangen den Deckel abzuschrauben, als man eine leichte Vegetation von Reif sich erheben sah. Das Wasser gefror augenblicklich, so wie man den Druck, welchen es ertragen hatte, fortnahm. Als die Kanone bis zur Aufhebung der Adhärenz erwärmt wurde, konnte man einen Eiscylinder von grofser Durchsichtigkeit herausziehen. In der Axe dieses Cylinders befand sich eine Reihe sehr kleiner Luftblasen.

Am 2. Januar 1871, Abends, wurde die Kanone mit Wasser von + 4°,2 gefüllt und auf der Terrasse einer Kälte von — 13° C. ausgesetzt.

Am 3. Jan., Morgens, da die Temperatur — 18° C. war, war das Wasser noch nicht gefroren, denn die Stahlkugel bewegte sich mit voller Leichtigkeit.

Um 11 Uhr, bei — 10° C. Lufttemperatur wurde die Kanone aufgeschraubt. Die Gefrierung trat sofort ein; wie beim ersten Versuch waren in der Axe des Eiscylinders einige Luftbläschen abgelagert. In einer Gufsstahlkanone, von hinlänglich dicker Wand, dafs sie als unausdehnbar betrachtet werden kann, bewahrt also das bei + 4° C. hineingebrachte Wasser tagelang den flüssigen Zustand bei sehr niederen Temperaturen. Und so wie durch Oeffnen der Kanone das Hindernifs entfernt wird, welches sich der Ausdehnung des erkalteten Wassers entgegenstellte, erfolgt sofort die Gefrierung.

Zusatz. — Im Zusammenhang mit Obigem mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dafs das Zerspringen gufseiserner Cylinder durch gefrierendes Wasser als Vorlesungsversuch von Fr. Rüdorff in der öffentlichen Sitzung der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 14. Jan. 1870 gezeigt wurde. Die Cylinder (vom Mechaniker Reichel, Melchiorstr. 20, Berlin) angefertigt, sind 0,160^{m} lang, haben 0,050^{m} Durchmesser und 0,015^{m} Wandstärke. Dieselben

werden mit Wasser von 4° gefüllt, mit einer Schraube fest verschlossen und in eine Mischung von Kochsalz und Schnee gelegt. Nach 40 Min. bis 1 Std. zerspringen dieselben mit lebhaftem Knall. Bei Wiederholung des Versuchs wurde einigemal die Beobachtung gemacht, dafs die Cylinder mit solcher Gewalt zersprangen, dafs kleinere Stücke derselben einen Zinkeimer durchschlugen und weit fortflogen. Rüdorff ist der Ansicht, dafs sich das Wasser in den Cylindern unter dem sehr bedeutenden Druck, den es in Folge der mit der Temperaturabnahme zunehmenden Ausdehnung ausübt, sich bis auf — 15 bis — 20° abkühlen läfst, wobei in vielen Fällen eine Ueberkältung eintritt, und dafs das Gefrieren des Wassers dann plötzlich erfolgt und ein Zersprengen des Cylinders bewirkt.

Aehnliche Versuche haben auch die HH. Martins und Chancel (*Compt rend. t. LXX, p.* 1149) angestellt und dieselben gelangen zu dem Schlufs, dafs das Gefrieren des Wassers in den Gefäfsen bei etwa — 4° eintritt und dabei einen Druck von 430 bis 590 Atmosphären ausübt.

Auch mag an die interessanten Versuche von Prof. Mousson in Zürich erinnert werden, durch welche dargethan ist, dafs, sowie Wasser bei grofser Kälte unter starkem Druck flüssig bleibt, umgekehrt das Eis bei grofser Kälte (— 18° C.) durch hinreichend starken Druck in flüssiges Wasser verwandelt wird. Siehe diese Ann. Bd. CV (1858) S. 161. P.

XV. *Bemerkung über das von Hrn. Zettnow beschriebene Chromoxychlorid; von J. E. Thorpe.*

Im 6. Hefte von Pogg. Ann. 1871 beschreibt Hr. Emil Zettnow ein Chromoxychlorid, welchem er die Formel $Cr_2 Cl_4 O + 4 Cr O_3$ giebt. Diese Verbindung gewann er

durch Erhitzen von chlorchromsaurem Kalium ($K_2 Cr_2 O_6 Cl_2$) mit concentrirter Schwefelsäure. Nach Beendigung der etwas langwierigen Operation erhielt er eine schwarzbraune, spröde, amorphe Substanz, welche aufserordentlich hygroskopisch ist und mit Leichtigkeit Chlor frei giebt. Die von Hrn. Zettnow gewonnenen analytischen Resultate und die von seiner Formel verlangten Zahlen sind folgende:

	gefunden	berechnet
Cr	47,28	47,23
Cl	22,31	21,42
O	—	31,35
		100,00.

Im November 1869 beschrieb ich[1]) ein festes Chromoxychlorid, welches ich durch blofses Erhitzen des gewöhnlichen Chromoxychlorides in zugeschmolzenen Röhren erhalten hatte, und welches, wenn es von der letztgenannten Verbindung vollständig befreit ist, als ein »schwarzes unkrystallinisches Pulver erscheint, das an der Luft rasch zu einem dunklen rothbraunen Syrup zerfliefst, welcher nach freiem Chlor riecht« (loc. cit.). Man wird leicht bemerken, dafs diese Eigenschaften genau dieselben sind, wie die von Zettnow seinem chromsauren Chromoxychloride zugeschriebenen. Bei der Analyse wurde als Mittel von vier Bestimmungen von verschiedenen Präparaten erhalten:

$$Cl = 21{,}06;\ Cr = 48{,}91;$$

Zahlen, welche nahe bei den von Zettnow gewonnenen liegen. Erwägungen, welche hier nicht wiederholt zu werden brauchen, bestimmten mich, diesem Körper die Formel

$Cl\,Cr\,O_2 . O . \ddot{C}r . O . Cr\,O_2\,Cl$ zu geben und ihn als die entsprechende Chromverbindung in einer Reihe von Salzen zu betrachten, von welcher Peligot bereits einige wenige Glieder beschrieben hat; nämlich:

1) *Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester Nov.* 1869. Siehe auch *Chem. News.* No. 19, 1869. — Zeitschrift für Chemie 1870, S. 95.

Chlorchroms. Kalium . . . $ClCrO_2.O . K_2 . O.CrO_2Cl$
» » Natrium . . $ClCrO_2.O . Na_2 . O.CrO_2Cl$
» » Ammonium $ClCrO_2.O.(NH_4)_2.O.CrO_2Cl$
» » Magnesium $ClCrO_2.O . Mg . O.CrO_2Cl$
» » Calcium . . $ClCrO_2.O . Ca . O.CrO_2Cl$.

Die oben angeführte Formel für chlorchromsaures Chrom verlangt: Cl = 21,86; Cr = 48,54.

In Rücksicht auf die nahe Uebereinstimmung der analytischen Resultate und der physikalischen Eigenschaften bin ich geneigt anzunehmen, dafs Zettnow's Verbindung mit der meinen identisch sey. Chlorchromsaures Kalium mit Schwefelsäure erhitzt, giebt unter anderen Producten auch das gewöhnliche Chromoxychlorid, und ohne Zweifel ist aus diesem Körper unter Umständen, analog denen, unter welchen ich arbeitete, Zettnow's Verbindung entstanden. Da meine kleine Notiz über diesen Gegenstand Hrn. Zettnow offenbar nicht zu Gesicht gekommen ist, so wird es für ihn von Interesse seyn, zu erfahren, dafs der Zeitraum von sechs bis sieben Wochen, welchen er zur Darstellung dieses ziemlich uninteressanten Körpers nöthig glaubt, beträchtlich abgekürzt werden kann, wenn man Chromoxychlorid einfach in verschlossenen Gefäfsen erhitzt. Auf diese Weise kann in wenigen Minuten jegliche Menge nahezu vollständig in chlorchromsaures Chrom und freies Chlor umgewandelt werden.

XVI. *Bemerkungen zu einem Aufsatz des Hrn. Wernicke. Briefliche Mittheilung von Dr. Schultz-Sellack.*

New-York 12. October 1871.

Hr. Wernicke (Ann. Bd. 142, S. 567) unterscheidet zwei Zustände des Jodsilbers. Er nimmt an, dafs das Jodsilber bei höherer Temperatur, wo seine Farbe rothgelb ist,

sich in einem Zustande der Zersetzung befinde und freies Jod enthalte; die letztere Ansicht wird nur dadurch motivirt, dafs Jod ebenfalls roth ist. Hr. W. giebt ferner an, dafs das geschmolzene Jodsilber beim Abkühlen bei einer gewissen Temperatur *plötzlich* in einen anderen Zustand übergehe, indem seine Farbe hellgelb, sein Brechungsvermögen geringer werde. Die Beschreibung dieses Vorganges erscheint mir besonders seltsam. »Plötzlich verschwindet das prächtige, aus Roth, Gelb und Grün bestehende Spectrum, und es entwickelt (?) sich bei weiterer Abkühlung bald darauf (?) ein weit weniger lichtstarkes, aber fast doppelt so langes, Spectrum, mit allen Farben und namentlich einem langen blauvioletten Theile. Dieses Spectrum ist weniger brechbar als das vorige (?). Die Farbe des Jodsilbers geht während der plötzlichen Aenderung des Spectrums vom intensiven Gelb in Gelblichweifs über; die Durchsichtigkeit nimmt dabei ab.«

Ich habe in dem Aufsatz (Ann. Juli d. J.) über die Veränderung der Silberhaloidsalze im Licht angegeben, dafs Jod-, Brom- und Chlorsilber beim Erhitzen eine rothe Farbe annehmen, ferner, dafs geschmolzenes Jodsilber beim Abkühlen seine Farbe *allmählich* aus Braunroth in Hellgelb ändert, und beim Abkühlen nach dem Erstarren zerspringt, so dafs nur kleinere Stücke zuweilen zusammenhängend und durchsichtig bleiben, wie sich z. B. auch das geschmolzene Chlorblei verhält. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt das Jodsilber schon in äufserst dünner Schicht alles Licht brechbarer als die Linie *G*. Meine Ansicht, dafs das Jodsilber durch Belichten in einem Dissociationszustand versetzt wird, respective bei Ueberschufs von Jod seine Cohäsion verliert und in Pulver zerfällt, glaube ich hinreichend begründet zu haben.

XVIII. *Chromatische Polarisatioa der Hagelkörner; von J. Müller in Freiburg i. B.*

Am 31. August 1871 Nachmittags 2 Uhr entlud sich über Freiburg ein Hagelwetter von einer Heftigkeit, wie seit 15 Jahren hier nicht mehr vorgekommen war. Die gröfsten der dichtgefallenen Eissteine hatten die Gröfse einer welschen Nufs und wogen 15 bis 18 Gramm. Ich benutzte diese Gelegenheit, um die Polarisationsverhältnisse der Hagelkörner zu untersuchen, was meines Wissens bisher noch nicht geschehen ist.

Als ich zunächst 2 bis 3 Millimeter dicke, durch möglichst parallele Flächen begränzte durchsichtige Stücke von Hagelkörnern zwischen die gekreuzten Turmalinplatten der Nörrembergischen Zange brachte, erschien das Gesichtsfeld ziemlich gleichförmig erhellt, wie man auch die Platte in der Ebene ihrer Oberfläche drehen mochte. Als ich solche Platten auf das mittlere Tischlein des Nörrembergischen Polarisationsapparates legte (ein Nörrembergisches Polarisationsmikroskop war eben nicht zur Hand) und sie durch einen Nicol betrachtete, dessen Schwingungsebene rechtwinklig zu der des Polarisationsspiegels stand, erschien die ganze Oberfläche gesprenkelt, d. h. sie erschien in kleine, unregelmäfsig begränzte, schwach aber ungleich gefärbte Fleckchen getheilt. Das Aussehen der Platte blieb im Wesentlichen dasselbe, wie man auch den Nicol um seine Axe oder die Hagelplatte in ihrer Ebene drehen mochte. Es fanden dabei an den verschiedenen Stellen der Oberfläche nur unbedeutende Aenderungen der Helligkeit und der Färbung statt.

Ganz anders verhielten sich dünnere, ohngefähr $\frac{1}{2}$ Millim. dicke Platten vom Hageleis. In dieser erschienen bei gekreuztem Nicol einzelne gröfsere, lebhafter gefärbte Partien (Farben 2. und 3. Ordnung) durch breite dunkle Zwischenräume getrennt, ohne dafs jedoch irgend eine scharfe Be-

gränzung stattgefunden hätte. Die farbigen Partien verhielten sich wie gespaltene Gypsplättchen, also wie Platten, welche parallel der Axe geschnitten sind, während die dunklen Zwischenräume, soweit ich ermitteln konnte, sich wie senkrecht zur Axe geschliffene Platten einaxiger Krystalle verhielten.

Daraus geht also jedenfalls hervor, dafs die Hagelkörner keineswegs aus amorphem Eise bestehen, sondern dafs sie aus krystallisirten Eisstücken zusammengesetzt sind, welche bunt durcheinander nach den verschiedensten Richtungen orientirt sind. — Ob sich mittelst des Polarisationsapparates eine bestimmte Structur der Hagelkörner wird nachweisen lassen, mufs späteren Untersuchungen überlassen bleiben, wie ich denn überhaupt die vorliegende Notiz nur defshalb veröffentlicht habe, um die Aufmerksamkeit der Physiker auf diesen Gegenstand zu lenken und sie aufzufordern, vorkommenden Falles die Polarisationsverhältnisse der Hagelkörner eingehender zu untersuchen. Zur Entschuldigung der Unvollständigkeit meiner obigen Untersuchungen mufs ich anführen, dafs ich in jeder Beziehung unvorbereitet von dem Hagelwetter überfallen wurde, d. h. ich hatte vorher weder einen Plan zu einer derartigen Untersuchung ausgedacht, noch hatte ich gleich die zu einer solchen nöthigen Instrumente zur Hand.

XVIII. *Ueber die Anwendung cylindrischer Linsen bei Spectralbeobachtungen; von L. Schönn.*

Da es sich bei Spectralbeobachtungen immer um Lichtlinien und zwar gerade Linien handelt, da aufserdem die auf die Prismen fallenden Strahlen nicht alle unter einander parallel zu seyn brauchen, sondern nur alle in parallelen Ebenen liegen müssen, so scheint es mir weit vortheilhafter, die Linsen diesem bestimmten Zwecke anzupassen und sich

durchgehends cylindrischer Linsen zu bedienen; bei der objectiven Darstellung auch zur Beleuchtung des Spaltes. Wie ich durch vorläufige Untersuchungen gefunden, erhält man scharfe Spectren, in denen die ganze Ausdehnung der Prismen zur Geltung kommt. Vielleicht möchte sich zu gleicher Zeit eine andere Anordnung des Spectrums empfehlen, nämlich so, dafs die Bilder des Spaltes horizontal liegen, da wenigstens meine Augen solche horizontal liegenden Linien schärfer unterscheiden.

Stettin den 20. November 1871.

XIX. *Die Wärmeverhältnisse in tönenden Luftsäulen; von Dr Heinrich Schneebeli.*

Die hübschen Versuche Warburg's[1]) über die Erwärmung tönender Körper blieben bei den Gasen ohne Erfolg oder lieferten wenigstens nur ein negatives Resultat. Die innere Reibung scheint bei denselben zu gering zu seyn, um eine bemerkbare Wärmeentwicklung zu bewirken.

Eine bedeutende Rolle in den Wärmeverhältnissen der tönenden Luftsäule spielt allerdings die Reibung der Gase an den Wänden der Röhre, indessen stimmen bis jetzt die von Helmholtz und Kirchhoff[2]) angestellten analytischen Untersuchungen noch nicht vollkommen mit der Beobachtung.

Ebenso entgehen auch die Temperaturänderungen an den Knoten tönender Luftsäulen, hervorgebracht durch die Dichtigkeitsänderungen an denselben, bis jetzt jeder directen

1) Warburg: Pogg. Ann. Bd. 137, S. 632. Vergleiche auch: Warburg: Pogg. Ann. Bd. 139, S. 89.

2) Helmholtz: Verhandlungen des naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, Bd. II, 27. Febr. 1863. — Kirchhoff: Pogg. Ann. Bd. 134, S. 177,

Beobachtung. Es gelingt indessen mit den Mitteln, welche uns die mechanische Wärmetheorie bietet, leicht auf anderem Wege diese Temperaturschwankungen zu bestimmen.

Es ergaben nämlich die experimentellen Untersuchungen Kundt's[1]) mit seinen zu diesem Zwecke erdachten Manometern in den Knoten tönender Luftsäulen Druckunterschiede bis zu 2 Fufs Wasserdruck. Die hiebei entstehenden Temperaturdifferenzen berechnen sich nach folgender Formel:

$$T' - T = T\left\{\left(\frac{p_1}{p}\right)^{1-\frac{1}{k}} - 1\right\},$$

worin bedeuten:

T die absolute Temperatur bei der Verdünnung zu 290 rund angenommen,

T_1 die absolute Temperatur bei der Compression,

p Druck bei der Verdünnung = 31 Fufs Wasser,

p' » » » Compression = 33 » »

k Verhältnifs der specifischen Wärme der Luft $k = 1{,}41$,

zu 5,2°.

Trotz dieser bedeutenden Temperaturänderungen, die wegen der Trägheit der Ventile nur einen angenäherten Werth bilden können, ist es wohl vorläufig unmöglich, dieselben experimentell nachzuweisen, da auch das feinste Thermoelement nicht im Stande ist, den raschen Temperaturwechseln der tönenden Gase zu folgen.

1) Kundt: Pogg. Ann. Bd. 134, S. 563.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

1871. ANNALEN No. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIV.

I. *Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von Wilhelm von Bezold.*

Trotz der verschiedenen Untersuchungen, welche über die sogenannten Lichtenberg'schen Figuren sowohl von deren Entdecker selbst, als auch von de Luc, Riefs, Reitlinger, v. Waltenhofen und Anderen ausgeführt wurden, liegt nicht nur die eigentliche Erklärung ihrer Entstehung noch vollkommen im Dunkeln, sondern es sind auch die Umstände, welche ihre Gröfse und unendlich mannichfaltigen Gestalten bedingen, noch gänzlich unerforscht.

Seitdem ich damit begonnen habe, diese Figuren als Prüfungsmittel für die elektrische Entladung zu benutzen, trat die Forderung unabweisbar an mich heran, diese Abhängigkeit einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Mufs man doch vor Allem das Instrument kennen, mit welchem man arbeiten will.

Dieser Gesichtspunkt war es, welcher mich bei der vorliegenden Untersuchung zunächst leitete. Mein Hauptaugenmerk war deshalb darauf gerichtet, die Abhängigkeit der Gröfse und der auffallendsten Formverschiedenheiten von der Beschaffenheit der Probeplatte, von der Menge und der Spannung der angewandten Elektricität zu erforschen. Den Gedanken, eine Erklärung der merkwürdigen Formverschiedenheiten zu finden, welche diese Figuren je nach der Elektricität zeigen, der sie ihre Entstehung verdanken, diesen Gedanken hatte ich zuerst vollständig bei Seite ge-

schoben, da meine Hoffnung auf Lösung dieses Problemes nur sehr schwach war.

Im Verlaufe der Untersuchung erwies es sich jedoch als ganz unthunlich, die Hauptfrage über die Entstehung der Figuren ganz aufser Acht zu lassen. Unwillkürlich drängten sich verschiedene Versuche auf, welche mit ihr im Zusammenhange stehen, und so wurde ich unabsichtlich dahingeführt, einerseits die bisher aufgestellten Hypothesen zu prüfen, andererseits eine neue an deren Stelle zu setzen. Während demnach die ersten der folgenden Paragraphen den oben bezeichneten Untersuchungen gewidmet sind, soll in den späteren dieser letztere Gegenstand behandelt werden.

Was die Anstellung der Versuche im Allgemeinen betrifft, so diente als Elektricitätsquelle eine kleine alte Scheibenelektrisirmaschine, welche sowohl die Ansammlung von positiver als auch von negativer Elektricität gestattete.

Als Probeplatte wurde, wenn nicht ausdrücklich das Gegentheil erwähnt ist, Tafeln von Ebonit[1]) verwendet, da man auf ihnen die Figuren sehr schön erhält und sie leicht abdrucken kann, ohne die Oberfläche der Platte so sehr zu verändern, als dieſs bei einer Harzfläche der Fall ist. Uebrigens sind auch die Ebonitplatten bedeutenden Oberflächenveränderungen unterworfen, und es ist mir unmöglich Mittel anzugeben, welche dieselben ganz sicher in brauchbaren Stand versetzen. Ich mufste mich im Verlaufe der Untersuchung stets anderer Putzmittel bedienen. Bei ganz neuen Tafeln war Weingeist am geeignetsten, später bediente ich mich des Aethers und des Benzins, die früher entschieden ungünstig wirkten, und schliefslich mufste ich die Fläche mit feinem Smirgelpapier abreiben und dann mit Weingeist und Fliefspapier wieder glänzend putzen. Genauere Angaben über das Verhalten verschiedener Oberflächen findet man in einem späteren, diesem Gegenstande besonders gewidmeten Paragraphen.

Auf ihrer unteren Fläche waren die Platten mit einer Stanniolbelegung versehen, welche sorgfältig zur Erde abgeleitet war.

1) Horngummi.

Die Entladung wurde auf sie geleitet, indem von den Conductoren der Elektrisirmaschine ein Draht nach der einen Kugel eines Sauerwald'schen Funkenmikrometers geführt, die andere Kugel aber mit einem auf die Platte aufgesetzten Zuleiter in Verbindung gebracht wurde.

Als Zuleiter dienten sehr feine Stricknadeln, welche an einem eigenthümlichen, durch Gelenke vielfach beweglichen Stativ isolirt befestigt waren, und mit Leichtigkeit auf die Platte aufgesetzt und wieder abgehoben werden konnten.

Dieſs vorausgeschickt, lasse ich nun die einzelnen Versuche folgen.

I.

§. 1. Abhängigkeit der Figuren von der Art der Entladung

Die Frage nach der Abhängigkeit der entstehenden Staubfiguren von der Art der Entladung wurde schon früher zum Gegenstande der Untersuchung gemacht[1]). Damals war jedoch das Hauptaugenmerk nur darauf gerichtet, ob einfache oder zusammengesetzte Figuren entstehen, während die verschiedenen Typen der einfachen Figuren noch unbeachtet blieben.

Solche verschiedene Typen treten aber bei den positiven einfachen Figuren mit gröfster Bestimmtheit auf. Schickt man einen positiven Entladungsfunken auf eine dünne, mit gut abgeleiteter Belegung versehene Probeplatte, so entsteht ein vielstrahliger, sehr regelmäfsiger Stern, wenn der Schliefsungsbogen aus lauter guten Leitern besteht. Befindet sich hingegen ein feuchter Leiter zwischen der Platte und Elektricitätsquelle, so wird die Figur bei sonst gleichen Umständen etwas kleiner, strahlenärmer und ganz unregelmäfsig. Am allerleichtesten kann man diese verschiedenen *positiven* Figuren erhalten, wenn man zuerst eine negative Entladung auf die Platte gehen läfst und dann den vorher isolirten Zuleiter ableitend berührt. Alsdann erhält man positive Figuren in den negativen und diese positiven Figuren sind ganz verschieden, je nachdem man den Zuleiter

1) Sitzungsber. d. k. Bair. Akad. d. Wiss. f. 1869, Bd. II, S. 371.

nur mit dem trockenen Finger oder mit einem metallenen mit der Erde leitend verbundenen Entlader berührt hatte. Im ersteren Falle erhält man einen Stern, im letzteren eine Figur mit eigenthümlich verkrümmten und verzogenen Aesten. In Fig. 5 und 6, Taf. V sind die beiden Arten von Figuren dargestellt.

Fragt man nach der Ursache dieser Verschiedenheiten, so mufs sie wohl vorzugsweise in der Ungleichheit der Zeiten gesucht werden, welche die Entladung unter diesen verschiedenartigen Bedingungen beansprucht.

Befindet sich ein feuchter Leiter zwischen der Probeplatte und der Elektricitätsquelle, so geht die Bildung der Lichtenberg'schen Figuren ganz aufserordentlich langsam von statten. Als eine kleine Leydener Flasche bis zu einer Schlagweite von 3^{mm} geladen worden war, ging bei Einschaltung einer U-förmigen, mit destillirtem Wasser gefüllten Röhre von 40 Ctm. Länge und 6$\square^{mm}$ Querschnitt nur ein ganz kleines Fünkchen durch die Funkenstrecke, welches auf der Probeplatte nur ein Sternchen mit wenigen Strahlen hervorrief, deren Länge kaum ein drittel jener Länge betrug, welche sie bei gutleitendem Schliefsungsbogen erreicht hätten. Wurde nun die Funkenstrecke überbrückt, indem ein an einem isolirenden Handgriffe befestigter Draht herübergelegt wurde, so hörte man immer in kleinen Pausen von etwa einer halben Secunde ein leises Knistern auf der Platte, und sah, wenn diese zuvor bestäubt worden war, hiebei jedesmal einen oder einige neue Strahlen entstehen. Erst nach 5 bis 10 Secunden war diese Fortbildung der Figur beendigt; sie hatte demnach zu ihrer völligen Ausbildung eine bedeutende Zeit nöthig.

Diefs führt auf die Vermuthung, dafs die Regelmäfsigkeit der Ausbildung einer positiven Figur wesentlich von der Zeit abhänge, welche hiezu erforderlich ist, und zwar scheint es, dafs die Figur um so regelmäfsiger wird, je kürzere Zeit ihre Entstehung beansprucht. Diese Vermuthung gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs es, abgesehen von der Einschaltung verschiedener Widerstände

zwischen Elektricitätsquelle und Probeplatte, noch eine Reihe von Umständen giebt, welche die positiven Figuren dem einen oder dem anderen Typus näher bringen:

a) Auf unbelegten Probeplatten werden die Figuren unregelmäfsiger als auf belegten. Fig. 1 und 2, Taf V zeigt Figuren, welche zwar zu einem anderen Zwecke hergestellt wurden, und von denen deshalb erst später in § 6 ausführlich die Rede sein soll, die jedoch die Verschiedenheit, welche durch die Anwesenheit oder durch den Mangel einer Belegung hervorgerufen wird, recht deutlich erkennen lassen. Fig. 1 Taf. V ist auf einer belegten, Fig. 2 auf einer unbelegten Platte unter sonst ganz gleichen Umständen gebildet worden.

b) Die Figuren werden um so strahlenreicher und regelmäfsiger, je dünner die Probeplatte ist. Ueberzieht man Blechtafeln mit dünnen Schichten von Siegellack, so werden die positiven Figuren so regelmäfsig kreisrund, die Zahl der einzelnen schnurgeraden Strahlen so grofs, dafs man bei nicht sehr feinem Pulver und bei oberflächlicher Betrachtung sie leicht für negative Figuren halten könnte, wenn nicht die Farbe des bedeckenden Pulvers vor solchem Irrthum schützen würde.

Fafst man die Kräfte in's Auge, welche bei den eben beschriebenen Versuchen in's Spiel kommen, so sieht man, dafs die Figuren um so regelmäfsiger werden, je gröfser die Kraft ist, welche im Sinne des Zuleiters thätig ist. Je dicker die Platte, um so geringer ist bei abgeleiteter Belegung diese Kraft, während eine unbelegte Platte als eine solche von unendlicher Dicke angesehen werden kann. Da aber vermuthlich die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung der Figur vor sich geht, mit dieser Kraft wächst, so lassen sich die zuletzt beschriebenen Einflüsse auf das schon oben gegebene Princip zurückführen.

Man kommt demnach zu dem Resultate: *Die positiven Figuren bestehen aus vielen geradlinigen, radialen Strahlen, wenn die Entladung rasch vor sich geht, sie zeigen eine*

geringere Zahl unregelmäfsig verkrümmter und ungleich langer Aeste, wenn die Bildung der Figur langsam erfolgt.

Nach der oben mitgetheilten Betrachtung über die Figurenbildung bei eingeschaltetem feuchten Leiter wird es wahrscheinlich, dafs bei jenen unregelmäfsigen die Aeste nicht gleichzeitig gebildet werden, sondern nacheinander entstehen. Es war mir deshalb interessant zu untersuchen, wie eine bereits vorhandene Figur auf eine neue Figur derselben Art wirke, die von dem gleichen Punkte aus entsteht. Ich liefs deshalb zwei Funken nacheinander überspringen und beobachtete die Figur. Das Resultat war sehr auffallend:

War zwischen dem Ueberspringen der beiden Funken ein Zeitraum von mehreren Secunden verflossen, so wurde der entstehende Stern nur etwas dichter und etwas unregelmäfsiger. Folgten hingegen die Funken sehr rasch aufeinander, so entstand jedesmal eine Figur wie man sie in Fig. 4, Taf. V findet. Alsdann schlägt nämlich die neue Entladung auf der Platte die Wege der alten ein, die Strahlen, welche das erstemal gebildet wurden, werden hiedurch zu kräftigen Stämmen, und erst, wenn ihre Spitzen erreicht sind, tritt eine Verästelung ein. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, dafs durch die erste Entladung die über der Platte befindliche Luft vorzugsweise an jenen Stellen erwärmt wurde, wo sich Strahlen gebildet haben. Kommt nun eine zweite Entladung während jene Erwärmung noch wirksam ist, so wird sie sich leichter durch die erwärmten Bahnen hindurch fortpflanzen, als durch die übrige Luft. Ist dagegen die Luft bereits abgekühlt und haftet nur noch Elektricität an den einzelnen durch die Figur bezeichneten Stellen des Isolators, so wird die neu hinzu kommende Elektricität derselben, wegen der Abstofsung, welche sie von der bereits vorhandenen erfährt, mit Vorliebe andere Wege einschlagen, d. h. es werden sich neue Strahlen zwischen den alten bilden.

Die hier ausgesprochene Ansicht wird durch später (§. 5) zu beschreibende Versuche wesentlich unterstützt.

§ 2. Einfluſs von Elektricitätsmenge und Schlagweite.

Schon die oberflächlichste Beobachtung zeigt, daſs die Gröſse der entstehenden Lichtenberg'schen Figur ganz wesentlich von der Schlagweite abhängt, auf welche man das Funkenmikrometer eingestellt hat. Ebenso erkennt man leicht, daſs die Figuren gröſser werden, wenn man sich einer Leydener Flasche als Elektricitätsquelle bedient, als wenn man nur den Conductor der Elektrisirmaschine mit der Funkenstrecke verbindet.

Um diese Einflüsse genauer zu erforschen, wurden auf einer kreisrunden Ebonitplatte von 233^{mm} Durchmesser und 4,2^{mm} Dicke, deren Stanniolbelegung einen Durchmesser von 176^{mm} hatte, sowohl positive als negative Figuren unter Anwendung verschiedener Schlagweiten hergestellt. Die sämmtlichen Versuche, welche zuerst ohne Anwendung einer Leydener Flasche angestellt waren, wurden hierauf mit Benutzung einer solchen wiederholt.

Bei jeder einzelnen Anordnung wurde eine Reihe von sechs Versuchen gemacht, nachweisbar falsche jedoch sofort verworfen. Die Resultate der einzelnen Versuche findet man in den folgenden Täfelchen. Hiebei bedeutet die oberste Zahl jeder Verticalreihe die Schlagweite, bei welcher die sechs Versuche angestellt wurden, deren Ergebnisse darunter stehen. Zum Schlusse giebt noch die unterste Zahl jeder dieser Reihen den Mittelwerth aus den sechs Versuchen. Durch diese Zusammenstellung ist man in den Stand gesetzt, über den Werth der Gesammtresultate ein Urtheil zu gewinnen.

Die Tafeln über die negativen Figuren enthalten doppelt so viele Zahlen, da man bei diesen sowohl den Durchmesser des Fleckes als auch jenen des staubfreien Ringes zu berücksichtigen hat, die Verticalzeilen, welche die erste-

ren enthalten, wurden α, die anderen mit β überschrieben. Uebrigens sind die Angaben über die negativen Figuren viel unsicherer als jene über die positiven Figuren, da die ersteren noch während des Bestäubens ihre Dimensionen ändern und sich durchaus nicht an allen Stellen gleichzeitig mit Pulver bedecken. Bei allen Versuchen wurde die Scheibe der Elektrisirmaschine so langsam gedreht, dafs nur *ein* Funke im Mikrometer übersprang, was bei rascherem Drehen sehr häufig nicht der Fall ist. Der Schliefsungsbogen war nur aus metallischen Leitern zusammengesetzt.

Ich lasse nun die Zahlen selbst folgen:

Positive Figuren, ohne Leydnerflasche hergestellt.

Schlagweite	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm
Durchmesser der Figuren	18	27	37	41	47	52	53
	16,2	27	39	42	53	54	58
	14,2	26	35	43	49	52	59
	15,0	27	37	47	45	53	59
	16.4	27	37	41	52	52	58
	14,8	28	35	45	47	54	59
Mittel:	15,8	27,0	36,6	43,1	48,5	52,8	56,8

Positive Figuren mit Leydnerflasche hergestellt.

Schlagweite	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm
Durchmesser der Figuren	25	40	52	61	64
	22	39	53	59	70
	25	40	53	62	64
	24,5	39	52	60	71
	22	40	52	61	72
	23	39	51	61	59
Mittel:	23,7	39,5	52,1	60,7	66,6

Negative Figuren ohne Leydnerflasche hergestellt.

Schlagweite	1mm		2mm		3mm		4mm		5mm	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Durch-	3,2	8,4	6,0	15,2	9,0	20,5	12,0	24,5	13,0	25
	3,3	9,2	5,8	13,2	8,0	17,5	10,5	21	13,3	25
messer	3,5	8,2	5,8	13,5	9,5	19,5	12,8	24,8	12,5	25
	4,5	13,0	5,8	13,0	10,0	20,0	12,2	22,5	14,2	28
der	2,9	9,0	6,5	14,7	10,5	20,5	12,1	22,5	14,2	27
	3,0	7,7	6,5	14,0	10,5	21,0	11,8	23,0	15,0	28
Figuren										
Mittel:	3,4	7,1	6,1	13,9	9,4	19,9	11,9	23,0	13,7	26

Negative Figuren mit Leydnerflasche hergestellt.

Schlagweite	1mm		2mm		3mm		4mm		5mm	
	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
Durch-	4,8	10,2	9,2	16,5	11,0	21,0	14,5	26,0	17,0	31,0
	5,0	13,0	9,4	20,0	12,8	22,0	15,0	27,0	20,0	39,0
messer	5,0	12,5	9,2	20,0	12,0	22,0	14,2	29,0	15,0	31,0
	4,2	8,2	9,4	21,0	14,8	27,0	14,0	24,0	16,2	29,0
der	5,8	16,0	9,6	18,2	12,0	22,0	13,2	27,0	17,2	28,0
	4,8	12,0	9,0	20,0	12,4	23,2	14,0	26,0	17,0	29,0
Figuren										
Mittel:	4,8	12,0	9,3	19,3	12,5	22,9	14,1	26,5	15,4	31,5

Vergleicht man diese vier Gruppen von Zahlen, so sieht man, dafs sämmtliche Figuren gröfser werden, wenn man unter sonst gleichen Umständen eine Leydnerflasche zu ihrer Herstellung verwendet, d. h. die *Elektricitätsmenge* vergröfsert. Hiebei wachsen die Dimensionen in ziemlich constantem Verhältnisse.

Dieſs sieht man am besten, wenn man die gewonnenen Mittelwerthe in einer besonderen Tafel zusammenstellt, deren erste Verticalzeile die Schlagweiten, die mit I und II bezeichneten die Dimensionen der Figuren geben, je nachdem sie ohne (I) oder mit (II) Leydnerflasche gebildet wurden, während die mit Q überschriebene das Verhältnifs der Durchmesser in den beiden Fällen giebt.

Schlagweite	positive Figuren			negative Figuren		
	I	II	Q	I	II	Q
1	15,8	23,7	1,50	3,4	4,8	1,41
2	27,0	39,5	1,46	6,1	9,3	1,52
3	36,6	52,1	1,42	9,4	12,5	1,33
4	43,1	60,7	1,41	11,9	14,1	1,18
5	48,5	66,6	1,37	13,7	15,4	1,12

Aus dieser Tafel, welche bei den negativen Figuren nur die mittleren Fleckdurchmesser enthält, ersieht man sofort, dafs die Zunahme in den Dimensionen durch Anwendung einer Leydnerflasche besonders bei den positiven Figuren eine ziemlich constante ist. Beachtet man hiebei, dafs die Elektricitätsmenge, welche in's Spiel kam, nach einer rohen Messung durch das Kohlrausch'sche Sinuselektrometer bei Anwendung der Leydnerflasche etwa die 23fache von jener war, welche auf dem Conductor allein bei gleicher Schlagweite vorhanden war, so erscheint diese Zunahme als eine sehr geringe.

Dieſs führt zu dem Gedanken, dafs die Gröfse der Figuren nur von der schliefslich auf dem ganzen Systeme herrschenden Spannung (Werth der Potentialfunction) abhängt, und dafs demnach schon bei kleinen Leydnerflaschen die Dimensionen der Figuren dem Gränzwerthe, welcher grofsen Elektricitätsmengen entspricht, nahe kommen. Diese Vermuthung läfst sich theoretisch begründen.

Gesetzt nämlich, man habe zwischen dem als Elektricitätsquelle dienenden Conductor und dem auf der Probeplatte ruhenden Zuleiter eine vollkommen leitende Verbindung hergestellt. Dann mufs doch auf dem ganzen Systeme Gleichgewicht herrschen, d. h. es mufs an der Spitze des Zuleiters die Potentialfunction den nämlichen Werth haben als auf dem Conductor. Um dieses Gleichgewicht zu erzielen, mufste an den Zuleiter und an die isolirende Platte Elektricität abgegeben werden. Ist diese Elektricitätsmenge klein gegen die auf dem Conductor, beziehungsweise Ansammlungsapparate, vorhandene, so wird die ursprünglich auf demsel-

ben herrschende Spannung durch die Verbindung mit dem Zuleiter, d. h. durch die Bildung der Figur keine wesentliche Erniedrigung erfahren. Wäre nun bei gleicher Spannung ein noch gröfserer Ansammlungsapparat angewendet worden; so würde doch die an Zuleiter und Platte abgegebene Elektricitätsmenge nahezu die gleiche bleiben, und deshalb auch die entsehende Figur dieselbe seyn müsse. Ist hingegen der Ansammlungapparat so klein, dafs die an den Zuleiter und die Platte abgegebene Elektricitätsmenge wesentlich in Betracht kommt, so ist auch zur Herstellung des schliefslichen Gleichgewichtszustandes eine geringere Menge auf der Platte erforderlich und es wird demnach die entstandene Figur kleiner seyn, vorausgesetzt, dafs die Vertheilung der Elektricität auf der Figur in beiden Fällen die gleiche sey.

Aehnlich verhält sich die Sache, wenn zwischen Elektricitätsquelle und Zuleiter eine Funkenstrecke eingeschaltet ist. Nur wird dann das Gleichgewicht auf dem Systeme nicht mehr durch vollkommen gleiche Spannung auf Zuleiter und Funkenstrecke erreicht, sondern die Gleichgewichtsbedingung besteht jetzt darin, dafs die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikometers unter eine bestimmte Gränze herabsinkt, welche ein weiteres Uebergehen von Funken ausschliefst. Diese Spannungsdifferenz ist jedoch nicht nur eine Function der Schlagweite, sondern sie hängt aufserdem noch von der Beschaffenheit (Temperatur) der zwischen den Kugeln befindlichen Luft ab, mithin auch von der durch die ersten Partialentladungen hervorgerufenen Erwärmung. Je geringer die letztere, um so gröfser ist die Spannungsdifferenz, welche zum weiteren Durchbrechen der Funkenstrecke erforderlich wird. Je geringer mithin die Elektricitätsmenge ist, welche bei der ersten Partialentladung die Luft durchbrochen hat, um so rascher wird der Weg wieder verschlossen, ein um so geringerer Bruchtheil der ganzen vorhandenen Elektricitätsmenge kommt überhaupt zum Uebergange. Bei kleinen Mengen und kleinen Ansammlungsapparaten besteht mithin zwischen

dem vollkommen geschlossenen und dem durch eine Funkenstrecke unterbrochenen Zuleitungsbogen der gröfste Unterschied, und eine Vermehrung der Menge durch Vergröfserung des Ansammlungsapparates wird deshalb auch bei absolut kleineren Mengen d. h. bei kleinen Schlagweiten am meisten in's Gewicht fallen.

Dieser Einflufs spricht sich in den mitgetheilten Zahlen auch wirklich aus, der Quotient Q ist bei keinen Schlagweiten gröfser als bei beträchtlicher Entfernung der Mikrometerkugeln.

Auch die Vermuthung, dafs bei fortgesetzter Vermehrung der Elektricitätsmenge durch Vergröfserung der Ansammlungsapparate die Dimensionen der Figuren einem Gränzwerthe zustreben müssen, läfst sich durch den Versuch als richtig erweisen.

Nachdem nämlich der einen Leydnerflasche noch eine zweite derselben Art hinzugefügt worden war, ergaben sich für die Durchmesser der positiven Figuren bei 1^{mm} Schlagweite in sechs aufeinander folgenden Versuchen die nachstehenden Werthe:

24,2 24,2 24,0 24,2 23,8 23,5

mithin im Mittel 23,98.

Stellt man diesen Mittelwerth mit den früher erzielten zusammen, so ergaben sich bei Anwendung

von 0 Leydnerflaschen Figuren von $15{,}8^{mm}$ Durchmesser
» 1 » » » » $23{,}7^{mm}$ » »
» 3 » » » » $23{,}9^{mm}$ » »

Die Zunahme der Dimensionen nach Beifügung der zweiten Flasche ist, wie man sieht, eine äufserst unbedeutende.

Man ist mithin zu der Annahme berechtigt, dafs schon bei Anwendung einer einzigen mäfsig grofsen Flasche die Dimensionen der Figuren dem Gränzwerthe sehr nahe kommen, welchen sie bei unendlich grofsen Elektricitätsmengen, aber bei gleichbleibender Schlagweite erreichen würden.

Aus der Thatsache, dafs man die Kugeln des Funkenmikrometers einander bedeutend nähern mufs, wenn man

nach Uebergang eines Funkens noch ein weiteres Ueberspringen eines solchen erzielen will, kann man den Schlufs ziehen, dafs die Spannungsdifferenz, von welcher oben die Rede war, nach Herstellung des Gleichgewichtes im Allgemeinen eine sehr geringe seyn wird. Es darf demnach auch keine wesentliche Gleichgewichtsstörung eintreten, wenn man nach Uebergang des Funkens die Funkenstrecke durch einen metallischen Leiter überbrückt.

In Wirklichkeit erleidet auch eine bereits gebildete Figur keine merkbare Veränderung mehr, wenn man nachträglich die Funkenstrecke durch einen an einem isolirenden Stiele befestigten Draht überbrückt. Diefs gilt jedoch nur für den Fall, wo der ganze Zuleitungsbogen mit Ausnahme der Funkenstrecke nur aus metallischen Leitern besteht. Befinden sich auch feuchte Leiter in demselben, so ist, wie schon oben bemerkt, eine vollständige Ausbildung der Figur erst nach Ueberbrückung der Funkenstrecke möglich. Der Grund davon ist wohl darin zu suchen, dafs sich in diesem Falle die Entladung auf die erste Partialentladung beschränkt. Von den besonderen Eigenthümlichkeiten, welche die Figuren in diesem Falle zeigen, war schon oben in §. 1 die Rede.

Als Resultat der in diesem Paragraphen mitgetheilten Untersuchungen ergiebt sich:

Die Dimensionen der Lichtenberg'schen Figuren hängen unter sonst gleichen Umständen, d. h. bei gleichem Schliefsungsbogen, gleicher Probeplatte usw. und bei einigermaafsen beträchtlicher Capacität der Elektricitätsquelle nur von der Spannung ab, welche auf dem geladenen Leitersysteme herrscht.

Ein gleicher Zuwachs der Schlagweite (Spannung) bringt bei kleinen Schlagweiten eine gröfsere Aenderung in den Dimensionen der Figuren hervor als bei grofsen Spannungen.

§. 3. Einfluſs der Dicke der Probeplatte und der Belegung.

Nachdem der Einfluſs der Schlagweite auf die Gröfse der Figuren untersucht war, trat die Frage an mich heran,

welche Rolle die Dicke der isolirenden Platte und die Gröfse ihrer Belegung spielen.

Um bei diesen Untersuchungen von den Zufälligkeiten unabhängig zu seyn, welche bei nach einander vorgenommenen Entladungen in Betracht kommen können, wurden im Folgenden die beiden zu prüfenden Tafeln jederzeit gleichzeitig dem Versuche unterworfen. Es wurden nämlich von der zweiten Kugel des Funkenmikrometers aus zwei gleiche Drähte zu zwei gleichen Zuleitern geführt, deren jeder auf einer der zu untersuchenden Platten ruhte.

Die beiden zu vergleichenden Figuren verdankten demnach immer ein und denselben Funken ihre Entstehung, und man hatte mithin nur ihre relative Gröfse in Betracht zu ziehen.

Vor Allem wurde festgestellt, dafs bei dieser Anordnung auf gleichen Platten auch genau gleiche Figuren entstehen, und dafs es gleichgültig ist, an welcher Stelle der Tafel der Zuleiter sich befindet, wenn er nur dem Rande der gegenüberstehenden Belegung nicht so nahe kommt, dafs die entstehende Figur von oben gesehen, über diesen Rand hinübergreifen würde.

Hierauf wurden zwei Ebonitplatten, welche aus ein und demselben Stücke von 2^{mm} Dicke geschnitten waren, mit verschiedenen Belegungen versehen. Die Belegung der einen Tafel *A* hatte einen Durchmesser von 195^{mm}, die andere *B* einen solchen von 66,5. Beide Belegungen waren vollkommen zur Erde abgeleitet. Die Durchmesser der gleichzeitig entstandenen positiven Figuren betrugen auf den Platten:

	A.	*B.*
1. Versuch	22,5	22,5
2. »	38,2	38,2
3. »	38,0	38,0.

Hätte ich mich nicht der Methode der Verzweigung bedient, sondern die zu vergleichenden Versuche nach einander ausgeführt, so wären die beiden letzten Versuche zu verwerfen, da bei ihnen ein Doppelfunke übersprang. Bei

der von mir befolgten Methode können aber auch solche Versuche mit voller Beweiskraft benutzt werden.

Wurde die Gröfse der Belegung *B* noch weiter vermindert, so war doch ebensowenig ein Einfluſs auf die Gröfse der Figur bemerkbar, so lange die Gröfse dieser Belegung nicht jener der entstehenden Figur nahezu gleich, oder gar noch geringer war. Dann zeigte die Platte mit der kleineren Belegung auch die kleinere Figur.

Einen Ueberblick über die Verhältnisse gewährt die folgende Tabelle:

Gröfse der Belegung:	Durchmesser der Figur:
160	30,0
90	29,2
40	29,7
20	23,5
0	22,3. [1])

Anders verhält sich die Sache, wenn die Belegungen isolirt sind, dann macht sich der Einfluſs ihrer Gröfse wohl geltend und zwar ebenfalls in dem Sinne, daſs der gröfseren Belegung auch gröfsere Figuren entsprechen. Man übersieht dieſs leicht aus der folgenden Tabelle, welche in der Horizontalreihe *D* die Durchmesser der Belegungen, und darunter jene von positiven Figuren enthält, welche bei einer Schlagweite von 3^{mm} ohne Anwendung einer Leydnerflasche hergestellt wurden.

Platte:	*A*	*B*	*A*	*B*	*A*	*B*
D	195	66,5	195	40	195	20
Durchmesser der Figuren	29 29 30	21 21 21	27,5 29 33	17 18 19	29 28 28	15 13 14
Mittel:	29,3	21	29,8	18	28,3	14

Die Untersuchung über den Einfluſs der Gröfse der Belegung führt demnach zu dem Resultate:

1) Bei diesem Versuche war der Ableiter dem Zuleiter gegenüber von unten angesetzt.

Bei abgeleiteten Belegungen hat deren Gröfse gar keinen Einfluſs, so lange die Belegungen gröfser sind, als die auf der anderen Seite entstehenden Figuren. Bei isolirten Belegungen entspricht der gröfseren Belegung auch die gröfsere Figur.

Dieſs Ergebniſs war von vornherein zu erwarten, wenn man das Spiel der Kräfte in Betracht zog, welche in den verschiedenen Fällen thätig sind.

In ähnlich untergeordneter Weise macht sich auch die Dicke des Isolators geltend. Die Unterschiede, welche dort auftreten, sind sogar bei denjenigen Dicken der Platten, wie man sie wohl meistens benutzen wird, so gering, daſs es schwer wird, eine Gesetzmäſsigkeit für diesen Einfluſs zu finden.

Ich lasse hier nur einige Versuchsreihen folgen, um ein Bild zu geben von den Gröſsen, mit welchen man es hier zu thun hat:

Glasplatten waren mit einer dünnen Schicht von Siegellacklösung überzogen worden, und wurden hierauf paarweise dem Versuche unterworfen, indem jede derselben mit der dünnsten von allen verglichen wurde. D. h. es wurde immer der eine der Zuleiter auf die zu untersuchende Platte, der andere auf die dünnste von allen aufgesetzt. Jeder Versuch wurde 5 mal wiederholt; man findet die nacheinander angestellten Versuche in den folgenden Tabellen nebeneinander. Am Eingange jeder Zeile steht die Dicke der Tafel, auf welcher die Figur hergestellt wurde. Die vorletzte Verticalreihe enthält die Mittelwerthe aus jeder Versuchsreihe, und die letzte endlich das Verhältniſs der beiden untereinander stehenden Mittel.

Dicke des Isolators	Durchmesser der Figuren					Mittel	Quotient
1,6	18	19	20,5	21	20	19,7	1,06
0,8	20,5	20,5	21,8	22	20	21,0	
2,1	18,5	19,5	19,5	19	20,8	19,4	1,04
0,8	19	20,4	20,3	20,1	21,3	20,2	
3,1	21	19	17	18,5	19	18,8	1,04
0,8	21	21	19	19,1	19	19,8	
3,8	16	20	19	20	19	18,8	1,02
0,8	18	20	19	20	19	19,2	
9,0	17	18	19	19	19	18,4	1,18
0,8	21,5	21	21	22	23	21,7	

Aus diesen Versuchsreihen, welche mit positiver Elektricität angestellt wurden, ersieht man, dafs die Figuren auf der dünnen Platte jederzeit gröfser sind als auf der dickeren, dafs jedoch dieser Unterschied ein höchst unbedeutender ist, selbst bei beträchtlich verschiedener Dicke der Platten. Bemühungen, dieselben Untersuchungen mit negativer Elektricität durchzuführen, waren nicht von dem erwünschten Erfolgen begleitet, da die Fehler in der Dimensionsbestimmung der einzelnen Figuren jene kleinen Unterschiede übertreffen, um welche es sich hier handelt.

Ebenso ist die Untersuchung über die Dimensionen der Figuren bei verschiedener Dicke eine höchst schwierige, wenn man nicht Stromtheilung anwendet, sondern die gleichen Versuche nacheinander auf verschiedenen Tafeln ausführt.

Alsdann wird das Gesetz jedenfalls ein anderes, und zwar ein verschiedenes, für positive und negative Figuren. Ueberdiefs scheint dasselbe auch noch von der Art der Entladung und der Menge der angewendeten Elektricität abzuhängen, so dafs eine erschöpfende Untersuchung dieses Punktes Schwierigkeiten darbietet, die mit der zu erwartenden Ausbeute in keinem Verhältnisse stehen. Ich begnüge mich deshalb hier einige Mittelwerthe anzuführen, denen

ich aber selbst trotz der grofsen Mühe, die ich auf diesen Punkt verwendet habe, keinen hohen Werth beilegen möchte. Immerhin wird die Angabe derselben genügen, um eine Vorstellung von den Gröfsen zu geben, um welche es sich hier handelt.

Sie wurden sämmtlich erhalten, indem ich den Schlag der schon früher benutzten Leydnerflasche durch eine Funkenstrecke von 3^{mm} gehen liefs. Die Resultate waren:

Dicke des Isolators	Durchmesser d. Figuren	
	$+E$	$-E$
1,6	24,0	11,0
2,1	24,1	9,8
3,1	26,0	9,4
4,2	25,6	9,3
∞	19,0	6,2

Die letzte Rubrik wurde erhalten, indem eine unbelegte Tafel als unendlich dick angesehen wurde. Auf ganz dünnen Platten, wie man sie durch Ueberziehen von Metallplatten mit Firnifsschichten erhält, werden die Figuren beträchtlich kleiner, und zwar tritt hierbei der merkwürdige Umstand ein, dafs die negativen Figuren in diesem Falle die positiven an Gröfse übertreffen. Sie nehmen auch einen ganz anderen Charakter an; so dafs man sie auf den ersten Anblick durchaus nicht mehr als Lichtenberg'sche Figuren erkennen würde, wenn man nicht durch Anwendung verschieden dicker Schichten die Uebergänge herstellen könnte.

Es wurde nämlich schon oben erwähnt, dafs auf dünnen Tafeln die positiven Figuren regelmäfsiger und strahlenreicher werden. Ueberzieht man Metallplatten so dünn als möglich mit geschmolzenem Siegellack, so werden, wie ebenda beschrieben, die positiven Figuren so regelmäfsig, dafs man sie nur durch die Farbe von den negativen unterscheiden kann. Hiebei wird es zugleich unmöglich, einfache Figuren herzustellen, da immer an der einen oder anderen Stelle die Lackschicht durchbrochen und mithin eine Entladung herbeigeführt wird. Meist geschieht diefs an mehreren

Stellen zugleich, wenn die primäre Figur eine positive war. Negative Elektricität theilt sich dagegen gleich von vornherein in mehrere Funken, so dafs die Figuren ein eigenthümliches Ansehen bekommen. Die Figuren 14 und 15 stellen solche Figuren dar, wie sie auf sehr dünnen gefirnifsten Platten entstehen.

Scharfer Messung ist diese Gruppe von Erscheinungen nicht fähig; ich führe nur einige wenige Zahlen an, wie sie bei einer gefirnifsten Blechplatte bei 2^{mm} Schlagweite ohne Anwendung einer Leydnerflasche erhalten wurden.

Dicke der isolirenden Schicht	Durchmesser d. Figuren	
	$+E$	$-E$
0,50*	11,0*	7,5*
0,08	6,0	7,0
0,07	5,1	7,6
0,05	4,9	6,0

Die oberste Reihe der in diesem Täfelchen enthaltenen Zahlen wurde durch Versuche auf einer mit Siegellack überzogenen Blechplatte erhalten. Die im nächsten Paragraphen mitgetheilten Versuche werden beweisen, dafs es statthaft ist, Figuren, welche auf Platten von verschiedenem Materiale entstanden sind, ohne Rücksicht auf das letztere mit einander zu vergleichen. Um die Dicke der Firnifsschicht zu bestimmen, wurde ein gefärbter Firnifs angewendet, dessen Dicke auf eine ebene Glasplatte gegossen, und dort sphärometrisch bestimmt. Indem diese Platte auf eine Blechplatte gelegt wurde, welche mit der gefirnifsten die gleiche Beschaffenheit zeigte, war es möglich, aus der Färbung einen angenäherten Schlufs auf die Dicke der Schicht zu ziehen. Bei der Unsicherheit, die diesen Versuchen ihrer Natur nach anhaftet, schien es nämlich nicht der Mühe werth, eigens eine abgeschliffene Metallplatte für diesen Zweck herstellen zu lassen.

So unvollkommen aber auch diese zuletzt mitgetheilten Zahlen seyn mögen, so dienen sie doch in hohem Grade

dazu, den Verlauf des Gesetzes über die Abhängigkeit der Lichtenberg'schen Figuren von der Dicke des Isolators wenigstens im Allgemeinen erkennen zu lassen.

Schon aus den Messungen, welche bei dickeren Platten vorgenommen wurden, liefs sich vermuthen, dafs es eine Plattendicke geben werde; bei welcher die Gröfse der Figuren ein Maximum erreicht, und dafs diefs Maximum für die positiven Figuren bei viel gröfserer Dicken zu suchen sey, als für die negativen.

Diese Annahme wird durch die Messungen bei ganz dünnen isolirenden Schichten wesentlich unterstützt.

Eine weitere Verfolgung dieses schwierigen Gegenstandes mag unterbleiben. Für die folgenden Untersuchungen genügt uns das Resultat:

So lange man mit isolirenden Platten zu thun hat, deren Dicken nur wenig von einander verschieden sind, kann man den Einfluſs derselben auf die Gröfse der auf diesen Platten gebildeten Lichtenberg'schen Figuren ganz aufser Acht lassen.

§. 4. Abhängigkeit der Figuren von dem Materiale der Probeplatte.

Nach den schönen Versuchen von Wiedemann, welche die Thatsache festgestellt haben, dafs die Lichtenberg'schen Figuren auf isolirenden Platten aus anisotropen Krystallen eine gröfsere Ausdehnung nach jener Richtung hin zeigen, nach welcher die Wärmeleitung am gröfsten ist, war zu erwarten, dafs die Gröfse der Lichtenberg'schen Figuren überhaupt wesentlich von der Leitungsfähigkeit des Materials abhänge, auf welchem diese Figuren hergestellt werden. Diese Vermuthung wird zwar etwas erschüttert durch die bereits von Wiedemann entdeckte Thatsache, dafs die Figuren auf solchen Körpern auch dann noch in der eigenthümlichen Weise auftreten, wenn die Flächen derselben mit einer dünnen Firnifsschicht überzogen sind. Hiedurch wird es sehr schwer, sich von der Art und Weise, wie der Isolator auf die Bildung der Figur einwirkt, eine Vorstellung zu machen. Aber immerhin bleibt das Vorhanden-

seyn eines solchen Einflusses auch bei isotropen Isolatoren höchst wahrscheinlich.

Eine oberflächliche Beobachtung scheint einen solchen Einfluſs unzweifelhaft darzuthun. Sieht man ja doch schon nach den ersten Versuchen, daſs die Herstellung solcher Figuren nur auf gewissen Platten gelingt, und daſs eine kleine Veränderung der Plattenoberfläche den Versuch vereiteln kann.

Eine genauere Untersuchung jedoch führte zu dem merkwürdigen Resultate, daſs bei isotropen Isolatoren das Material derselben, sowie die Beschaffenheit ihrer Oberfläche nur auf die Schönheit und Dauerhaftigkeit der bei nachherigem Bestäuben hervortretenden Figur, nicht aber auf die Gröſse und charakteristischen Eigenthümlichkeiten der im Augenblicke der Entladung entstehenden Figur von Einfluſs ist.

Bestäubt man die Platte vorher, so ist die erhaltene, sogenannte vertiefte Figur, sowohl ihrer Gröſse nach, als auch in allen Einzelheiten von dem Isolator vollkommen unabhängig.

Zum richtigen Verständniſs dieses auf den ersten Anblick höchst unerwarteten Satzes, trägt ein Versuch wesentlich bei, der schon früher bekannt war, dessen Wiederholung man aber leider nicht vollkommen in der Hand hat. Häufig trifft man die Probeplatte in einem Zustande, in welchem sie nach übergangenem Funken und sofortigem Bestäuben zwar eine Lichtenberg'sche Figur zeigen, die jedoch einer fortwährenden Veränderung unterworfen ist, so daſs man auch bei einer positiven Figur nach einiger Zeit nur mehr einen verwaschenen Fleck vor sich hat.

Diese Veränderungen gehen mit sehr ungleicher Geschwindigkeit vor sich, manchmal habe ich beobachtet, daſs sie einen ganzen Tag in Anspruch nehmen, ein andermal finden sie schon während des Bestäubens ihren Abschluſs. In diesem Falle sieht man alsdann, wie die ersten Pulverkörnchen sich zu den Strahlen des positiven Sternes an-

ordnen, während die folgenden Mengen dieses Bild sofort wieder verwischen.

Biot führt diese Thatsache bereits an, erklärt sie jedoch als Folgen der Thätigkeit kleiner Milben, welche sich in dem Pulver befinden sollen. Diese Möglichkeit ist bei Anwendung des Gemisches aus Schwefel und Mennige völlig ausgeschlossen, da in demselben keinerlei derartige Thierchen leben können. Ganz abgesehen davon wäre aber alsdann nicht die Oberfläche der isolirenden Platte das bestimmende, sondern das Pulver, und es wäre undenkbar, dafs von zwei nebeneinander gebildeten Figuren die eine vollkommen constant bliebe, während die andere, oder sogar nur ein Theil derselben den erwähnten Veränderungen unterliegt.

Ein anderer Versuch der die Rolle der Oberfläche in deutliches Licht setzt, ist der folgende:

Sehr häufig sieht man, dafs verschiedene Stellen ein und derselben Oberfläche die Lichtenberg'schen Figuren bei nachherigem Bestäuben mit ungleicher Deutlichkeit geben. Solche Verschiedenheit in dem Verhalten der einzelnen Theile ein und derselben Tafel läfst sich sehr leicht herstellen, man darf z. B. nur den einen Theil bedecken, den anderen aber der Luft, der Sonne und dem Staube ausgesetzt, einige Zeit liegen lassen, oder irgend eine beliebige Veränderung mit ihm vornehmen, so hat man die gewünschte Ungleichheit.

Setzt man dann den Zuleiter in der Nähe der Gränze der beiden Flächenstücke auf, so dafs die entstehende Figur beide beanspruchen mufs, dann ist die entstehende Figur durch die Trennungslinie in zwei Theile geschieden, deren einer deutlich, der andere verwaschen seyn kann, ohne dafs die Peripherie der ganzen Figur dadurch verändert wird.

Isolirt das eine Stück so schlecht, dafs auf ihm gar keine Figur mehr entsteht, und hat man auf diesem Theile den Zuleiter aufgesetzt, so entseht doch auf dem andern Theile, das ihm zukommende Stück der Figur genau ebenso, als wenn die ganze Fläche brauchbar gewesen wäre.

Man sieht daraus, dafs die Beschaffenheit der Oberfläche

auf die entstehende Figur im Augenblicke ihrer Bildung keinen Einfluſs äufsert, sondern, daſs nur ihre Dauerhaftigkeit davon abhängt.

Hat man vorher bestäubt, so zeigt die entstandene Figur auch die Trennungslinie nicht mehr.

Dieſs ist z. B. der Fall, wenn man mit Glasplatten arbeitet, die man nur zum Theil mit einem Firniſs überzieht. Giebt dann jeder Theil für sich bei nachherigem Bestäuben reine Figuren, so wird eine in der Nähe der Trennungsstelle erzeugte Figur genau ebenso erscheinen wie auf einer homogenen Fläche.

Diesen Versuchen, welche schon die Vermuthung nahe legen, daſs der Einfluſs der Oberflächen ein sehr untergeordneter sey, lasse ich nun Messungsreihen folgen, welche diesen Satz streng beweisen werden.

Bei diesen Messungen wurde dieselbe Methode angewendet, welche schon im vorigen Paragraphen beschrieben ist. Es wurden nämlich die beiden zu untersuchenden Platten als Theile vollkommen gleicher Zweige benutzt, und demnach immer durch je einen Funken die beiden Figuren gleichzeitig hergestellt.

Die Durchmesser der erhaltenen positiven Figuren findet man in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Eine Glasplatte von 4,0^{mm} Durchmesser mit einer Belegung von 160^{mm} Durchmesser wurde mit einer Hartgummiplatte verglichen, deren Dicke 3,8^{mm} betrug, und deren Belegung 206^{mm} im Durchmesser hatte. Die Figuren hatten bei 6 aufeinander folgenden Versuchen die Durchmesser

	auf Glas	auf Ebonit
	30	29
	28	30
	25	25
	27	27
	28	28
	29	28
Mittel:	27,8	27,8.

Eine Glasplatte war zum Theil mit einem Firniſs übergossen worden, wie man ihn zum firnissen von Metall anwendet, und es wurden nun die Figuren gleichzeitig auf der gefirniſsten und auf der ungefirniſsten Fläche hergestellt. Es ergaben sich die Werthe

auf Firniſs	auf Glas
24,5	25
26	26
21	20
20	18
24	23
27	27
Mittel: 23,3	23,1.

Eine Platte von grünem Glase war zum Theil in der Hitze mit geschmolzenem schwarzen Siegellack überzogen worden. Es fanden sich die Durchmesser auf

Glas	Siegellack
23	22,5
26,7	27
20	20
26,5 [1])	26,5 [2])
21	21
21	25
23,3	23,6.

Eine Wachstafel von 8^{mm} Dicke und 205^{mm} Durchmesser der Belegung wurde mit einer Ebonitplatte von 3,4^{mm} Dicke und 206^{mm} Belegungsdurchmesser verglichen und gab folgende Dimensionen der Figuren auf

Wachs	Ebonit
40	40
34	43
35	37
32	40
33	35
28	35
Mittel: 33,7	38,3.

2) Ein bloſser Fleck.

1) Ein sehr schöner Stern.

Nach den in §. 3 mitgetheilten Versuchen mufsten auf Tafeln von gleichem Material, aber von den hier angewendeten Dicken, die Dimensionen sich etwa verhalten wie 33,7 : 39, ein Verhältnifs, welches dem hier angegebenen sehr nahe kommt.

Eine andere Versuchsreihe, welche mit derselben Kautschukplatte, aber mit einer Wachsplatte von nur 4,4^{mm} Dicke, ausgeführt wurde, ergab auf

Wachs	Ebonit
27	32
26	29
30	26
28	28
36	39
36	40
Mittel: 30,8	32,2.

Endlich wurde noch eine Gypsplatte von 1,5^{mm} Dicke mit einer Glasplatte von 2^{mm} Dicke dem Versuche unterworfen, nachdem beide mit gleich grofsen Belegungen versehen waren. Der Versuch ergab

auf der Gypsplatte		auf der Glas-
grofse Axe	kleine Axe	platte
17	11	17
18	14	19
24	17	20
24	16	23,5
24	17	24
26	18	26
22,2	15,8	21,5.

Diese Versuche wurden, wenn es die Platten gestatteten, mit nachherigem, sonst mit vorherigem Bestreuen angestellt. Sie zeigen alle eine ganz auffallende Uebereinstimmung in der Gröfse der auf den verschiedenen Oberflächen erhaltenen Figuren, so dafs man den Einfluſs der Oberfläche auf die Gröfse der Figuren als nicht vorhanden bezeichnen mufs.

Um so räthselhafter ist es unter diesen Umständen, dafs Krystalle, welche nicht zum regulären Systeme gehören,

einen so wesentlichen Einfluſs auf die Gestalt der Figuren zeigen.

Es war mir deſshalb interessant, auch andere Körper, welche eine solchen Krystallen ähnliche Structur zeigen, dem Versuche zu unterwerfen. Schon Lichtenberg selbst hatte gefunden, daſs man auf trockenem Holze ebenfalls elektrische Staubfiguren herstellen kann, daſs sie aber elliptisch werden, scheint er übersehen zu haben. Ich habe nun eine Reihe von Hölzern untersucht, und kam dabei zu einem ebenso merkwürdigen als unerwarteten Resultate.

Die Versuche von Wiedemann lehrten, daſs zwischen den elektrischen Staubfiguren und jenen Figuren, welche Sénarmont durch Abschmelzen eines Wachsüberzuges auf Krystallen erhalten hat, der engste Zusammenhang besteht. Die elektrischen Figuren zeigen die gleiche Richtung der groſsen Axe, wie Sénarmont's Figuren. Die Elektricität verbreitet sich demnach auf einer Krystallplatte, am schnellsten in jener Richtung, in welcher die Wärmeleitungsfähigkeit am gröſsten ist.

Tyndall hat bewiesen, daſs das Holz im Sinne der Faser die Wärme besser leitet, als senkrecht darauf, ein Satz, der sich auch nach der Sénarmont'schen Methode mit gröſster Leichtigkeit erhärten läſst. Es lag demnach der Gedanke nahe, auch auf Holz elliptische Lichtenberg'sche Figuren zu erzeugen, deren groſse Axe mit der Faserrichtung, d. h. mit der Axe des Stammes zusammenfallen würde.

Der Versuch ergab:

Auf Holz werden die Lichtenberg'schen Figuren elliptisch, aber die groſse Axe dieser Ellipsen steht senkrecht auf der Längsfaser, d. h. senkrecht auf der Richtung der gröſsten Wärmeleitung.

Ueberdieſs ist die Excentricität der elektrischen Figur eine ungleich geringere, als jene der Sénarmont'schen Ellipse. Bei den von mir untersuchten Hölzern war das Axenverhältniſs im höchsten Falle 5 : 6 (Ahorn).

Muſste schon der Umstand, daſs eine Firniſsschicht auf

dem Krystalle die Erscheinung nicht wesentlich beeinflufst, den Gedanken, dafs man es hier mit einem der Wärmeleitung ähnlichen Vorgange zu thun habe, wesentlich erschüttern, so wird durch das eigenthümliche Verhalten des Holzes die Analogie vollsändig zerstört.

Ich wage keinen Versuch, diese eigenthümlichen Erscheinungen zu erklären, sondern begnüge mich damit, noch ein Experiment anzuführen, durch welches man auf beliebigen isolirenden Platten elliptische Staubfiguren hervorrufen kann.

Versieht man nämlich eine solche Platte auf der einen Seite mit einer Reihe von parallelen schmalen Stanniolstreifen, welche durch Zwischenräume von einander getrennt, und nur am Plattenrande leitend mit einander verbunden sind, so erhält man auf der anderen Seite elliptische Staubfiguren.

(Schlufs im nächsten Heft.)

II. *Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von Ed. Ketteler.*

3. Zur Theorie der einfach brechenden Mittel mit extraordinärem Strahle.

Habe ich im vorhergehenden Aufsatze gezeigt, dafs die Erklärung des Arago'schen Versuches, demzufolge die scheinbare Ablenkung der durch ein Prisma gebrochenen Strahlen von der Bewegung desselben unabhängig ist, mit Nothwendigkeit auf die Fresnel'schen Hypothesen hinführt, so gilt das Gleiche bezüglich des verwickelteren Vorganges, bei dem der Durchgang des Lichtes durch ein ponderables Medium im Innern desselben zugleich mit Spiege-

lung verbunden ist, oder auch dann, wenn es sich um die Bestimmung der Richtung handelt, in der ein durch eine planparallele Platte betrachteter leuchtender Punkt dem Auge erscheint, oder endlich bei jeder Art von Interferenzversuchen, sofern man nur die Verschiebungen der Interferenzstreifen auf ihre Breite als Einheit bezieht.

Die hier angedeuteten Punkte werde ich jetzt der Reihe nach besprechen. In einer folgenden letzten Mittheilung soll dann in allgemeiner Form gezeigt werden, dafs bei den Interferenzerscheinungen allerdings die absolute Verschiebung der Franzen nicht wie die relative von der Bewegung unabhängig ist, und dafs insbesondere die Beugungsversuche, welche die Veränderung der Streifenbreite am leichtesten zu messen gestatten, den Beweis liefern, dafs jede durch Bewegung erfolgende Richtungsänderung der Strahlen (bei Spiegelung, Brechung und Beugung) von einer entsprechenden Aenderung der Wellenlänge begleitet ist.

19. Ich wende mich zunächst zur Begründung der Fresnel'schen Hypothese durch Spiegelversuche. Sey, um die Theorie der Spiegelung in allgemeinster Weise zu behandeln, PQ (Fig. 5, Taf. IV) die Projektion eines ebenen Spiegels, der sich im Innern eines ponderablen Mittels befindet. Auf denselben falle aus der Richtung OA eine ebne Welle AB unter dem Einfallswinkel e auf und treffe den Spiegel in einem bestimmten Zeitmoment im Punkte A. Der Spiegel bewege sich mit der Geschwindigkeit g in der Richtung AV, die mit dem verlängerten Einfallsloth den Winkel $L'AV = \psi$ mache.

In dem Augenblick, wo Punkt B der Welle den Spiegel erreicht, habe dieser die Lage EC, und die inzwischen von A ausgegangene Erschütterung habe sich mit der absoluten Geschwindigkeit:

$$12. \qquad v'_1 = v' + g k \cos\varphi$$

im Raume des bewegten Mittels um A herum verbreitet, unter φ den Winkel verstanden, den der Radius vector v'_1 der durch vorstehende Gleichung repräsentirten Geschwin-

digkeitsfläche mit ihrer Rotationsaxe AV bildet. Es sei AD ein Radius vector dieser Fläche, wie sie für den betreffenden Moment konstruirt ist; er habe zudem die Eigenschaft, dafs die Verbindungslinie der Punkte C und D auf ihm senkrecht steht. Es ist dann dem Huyghens'schen Princip zufolge DC die Projection der gespiegelten Welle und AS die Normale derselben.

Die Richtung dieser Normalen bestimmt sich folgendermaafsen. Heifst der Spiegelungswinkel r und der Winkel QAC, um den der Spiegel sich scheinbar gedreht hat, β, so ist:

$$AD = AC.\sin(r-\beta)$$
$$BC = AC.\sin(e+\beta)$$

und da zudem:

$$\frac{AD}{BC} = \frac{v' - gk\cos(r+\psi)}{v' + gk\cos(e-\psi)},$$

so folgt:

$$\sin(r-\beta) = \sin(e+\beta)\left[1 - \frac{gk}{v'}\left(\cos(r+\psi)+\cos(e-\psi)\right)\right]$$

und mit Rücksicht auf die zulässigen Vernachlässigungen, wenn zugleich

$$r = e + \Delta r,\ \beta = \frac{AE}{AC} = \frac{g}{v'}\sin e\cos\psi$$

gesetzt wird:

$$\Delta r = 2\frac{g}{v'}(1-k)\sin e\cos\psi.$$

Man sieht, dafs, wie von vornherein klar, nur die nach der Richtung des Lothes wirkende Bewegungscomponente in Betracht kommt, und dafs die Drehung der gespiegelten Wellennormale sich mit der Natur des Mittels ändert.

Directer und ohne Zuhülfenahme geometrischer Betrachtungen erhält man diesen Drehungswinkel, wenn man das im vorigen Aufsatz besprochene Princip der relativen Geschwindigkeiten zur Erweiterung des Spiegelgesetzes selbst verwendet.

Dasselbe würde die Form erhalten:

13. $$\frac{\sin e}{\sin r} = \frac{v' - g(1-k)\cos(e-\psi)}{v' + g(1-k)\cos(r+\psi)}.$$

Und zählt man den Spiegelungswinkel, anstatt vom Lothe, von der Verlängerung desselben ab, so bildet dies Reflexionsgesetz nur eine specielle Form von dem der Brechung.

20. Da die Geschwindigkeitsfläche der bewegten Mittel von der Kugelgestalt abweicht, so hat man zwischen Strahl und Wellennormale zu unterscheiden.

Die Huyghens'sche Construction des Strahles erfordert die Kenntnifs der Wellenfläche. Man erhält dieselbe als Enveloppe der durch Gleichung 12 repräsentirten Geschwindigkeitsfläche mittelst der bekannten Gleichungen:

$$v'_1 = x\cos\varphi + y\sin\varphi = v' + gk\cos\varphi$$
$$x\cos(\varphi+d\varphi) + y\sin(\varphi+d\varphi) = v' + gk\cos(\varphi+d\varphi)$$

und Elimination des Winkels φ. So kommt zunächst:

14. $$y = v'\sin\varphi, \quad x = v'\cos\varphi + gk$$

und daraus als Gleichung der Wellenfläche in rechtwinkligen und Polarkoordinaten:

15. $$y^2 + (x - gk)^2 = v'^2.$$
$$r = v'\sqrt{1 - \frac{g^2}{v'^2}k^2\sin^2\chi} + gk\cos\chi.$$

Die Wellenfläche fällt also innerhalb der bisher von uns festgehaltenen Genauigkeitsgränze mit der Geschwindigkeitsfläche zusammen. Daraus folgt indefs keineswegs, dafs auch der Winkel zwischen Strahl und Wellennormale eine kleine Gröfse höherer Ordnung ist.

Nennen wir die Coordinaten zweier einander zugeordneter Punkte der Geschwindigkeits- und Wellenfläche y, x, resp. η, ξ und den Winkel zwischen η, ξ und der Rotationsaxe χ, dann ist:

$$\frac{y}{x} = \operatorname{tang}\varphi, \quad \frac{\eta}{\xi} = \operatorname{tang}\chi = \frac{v'\sin\varphi}{v'\cos\varphi + gk}$$

und nach einigen Reductionen kommt:

16. $$\operatorname{tang}(\varphi - \chi) = \frac{gk\sin\varphi}{v' + gk\cos\varphi}$$ [1]).

1) Wie man die zusammengehörigen Werthe von v'_1, r und $\varphi - \chi$ unmittelbar erhält aus der Combination der Geschwindigkeiten v' und gk, ist wohl überflüssig auszuführen.

Da stets $\chi < \varphi$, so bildet der Strahl mit der Bewegungsrichtung einen kleineren Winkel als die Wellennormale; er wird ihr zugedrängt.

21. Was schliefslich den Werth der Constante k betrifft, so ergiebt sich derselbe aus den Erfahrungen am Reflexionsprisma. Sey (Fig. 6 Taf. IV) PQR der Hauptschnitt eines rechtwinkligen und gleichschenkligen Prisma, wie solche für die gebrochenen Fernrohre der Sternwarten verwandt werden. Die scheinbare Richtung eines Sternes falle zusammen mit dem Einfallslothe der Vorderfläche $O'A$, und das Prisma bewege sich in der Richtung BV, die mit dem verlängerten zweiten Lothe den Winkel ψ einschliefse.

Der Aberrationsfehler der Aufstellung beträgt dann

$$\varepsilon = \alpha_1 = -\frac{g}{v}\sin(p-\psi),$$

und unter diesem Winkel fällt die Welle auf die Vorderfläche auf. Nun ist:

$$\varrho = \frac{\varepsilon}{n}, \quad \sigma = 90 + \varrho - p, \quad s = \sigma + \Delta\sigma$$
$$r = \varrho + \Delta\sigma, \quad e = \varepsilon + n\Delta\sigma.$$

Wird die austretende Welle mit einem Fernrohr aufgefangen, so ist der scheinbare Austrittswinkel

$$= e + \alpha_2,$$
$$= \frac{g}{v}[-\sin(p-\psi) - \cos(p-\psi) + 2n^2(1-k)\cos p\cos\psi]$$
$$= -\sqrt{2}\,\frac{g}{v}[1-n^2(1-k)]\cos\psi.$$

Derselbe wird 0, d. h. dem scheinbaren Einfallswinkel gleich, wenn $k = \frac{n^2-1}{n^2}$ genommen wird. In diesem Fall liefsen sich Prisma und Fernrohr zu einem festen System verbinden, und bei der Beobachtung hätte man die Aberration der Anfangs- und nicht der Schlufsrichtung in Rechnung zu bringen.

Ist AD der der Wellennormale AB zugeordnete Strahl, und gehört ebenso zur Richtung BC der Wellennormale

der Strahl, DE so hat zwar der austretende Strahl die Richtung CN, aber den Austrittspunkt E.

Die Lage dieses Austrittspunktes ist nun natürlich gleichgültig, so lange die entsprechende Welle eben ist. Hat dagegen, wie in einem convergirenden oder divergirenden Strahlenbündel, jeder Strahl seine eigene Richtung, so besteht zwischen den einzelnen Austrittspunkten und dem schliefslichen Vereinigungspunkt eine bestimmte Relation. Ersetzt man z. B. das Objektiv des Fernrohrs durch ein äquivalentes, welches die Strahlen schon vor ihrem Eintritt ins Prisma zu durchlaufen haben, und ist $O'A$ die scheinbare Richtung des Centralstrahles, so liegt der gemeinsame Brennpunkt scheinbar auf ES; man hat daher Fadenkreuz und Ocular auf dem im Punkte E errichteten Lothe EF einzustellen.

Die praktische Astronomie lehrt, dafs bei einem so vorgerichteten Instrumente ausschliefslich die Aberration der Eintrittsrichtung in Betrag kommt, und so führen denn auch diese Reflexionsversuche mit gröfster Schärfe zu dem Fresnel'schen Werthe des Coëfficienten k.

22. Nach der gegebenen Erläuterung bleibt über den von Boscovich vorgeschlagenen Versuch nicht viel zu sagen übrig. Bei diesem Versuch handelt es sich um die Bestimmung der Aberrationsconstante eines (etwa geradaxigen) Fernrohres, dessen innerer Raum mit einem ponderablen Mittel gefüllt ist.

Schon Fresnel selbst wies nach, dafs seine Hypothese — sowie es auch früher die Emanationstheorie gethan hat — die Unabhängigkeit der Aberrationsconstante von der Natur des eingeschalteten Mittels verlangt. Mit Rücksicht auf einige von Klinkerfues und von mir nach dieser Richtung ausgeführten Versuche möge die Fresnel'sche Entwickelung etwas verallgemeinert werden. Sei (Fig. 7 Taf. IV) AA' die Axe eines Rohres, das zwischen A und B eine planparallele Schicht eines Mittels vom Brechungsexponenten n enthält; bei F befinde sich ein Fadenkreuz, und die Längen AF und AB heifsen f, resp. d. Es sey end-

lich OA die Normale einer auffallenden ebenen Welle, und das Rohr bewege sich senkrecht zur Richtung OA von links nach rechts.

Nenne ich den Einfallswinkel ε und denke mir bei A die Huyghens'sche Construction ausgeführt, so wird der Brechungswinkel ϱ der Wellennormale nahezu $= \frac{\varepsilon}{n}$ seyn. Was den Winkel δ zwischen Strahl und Wellennormale betrifft, so ist gemäfs 16:

$$\operatorname{tang}\delta = \frac{g k \sin\varphi}{v' + g k \cos\varphi},$$

und da φ nahezu gleich 90° und die höheren Potenzen von $\frac{g}{v'}$ vernachlässigt werden dürfen:

$$\delta = \frac{g}{v'} k,$$

wie sich ja auch unmittelbar aus der Figur ergiebt. Der von A ausgehende Strahl erreicht die Ebene des Fadenkreuzes in einem Punkte G, und es ist:

$$FG = f.\varepsilon + d(\varepsilon - \varrho) + \frac{g}{v'} k.$$

Dazu ist eine Zeit nöthig, die sich nahezu ergiebt $= \frac{d}{v'} + \frac{f-d}{v}$. Währenddefs durchlaufe das Fadenkreuz eine Strecke FF', so dafs:

$$FF' = g\left(\frac{d}{v'} + \frac{f-d}{v}\right).$$

Die Punkte F' und G differiren daher um den Winkel:

$$w = \frac{FF' - FG}{f} = \frac{g}{v}\left\{1 + \frac{d}{f}\left[n(1-k) - 1\right]\right\} - \varepsilon\left[1 - \frac{d}{f}\left(1 - \frac{1}{n}\right)\right].$$

Setzt man $w = 0$, so wird ε die Aberrationsconstante, und dann folgt aus der Annahme: $\varepsilon = \frac{g}{v}$ die Bedingung:

$$n(1-k) = \frac{1}{n},\quad k = \frac{n^2 - 1}{n^2}.$$

Würde man dagegen das Rohr unter dem gewöhnlichen

Aberrationswinkel aufstellen und dem k andere Werthe beilegen, so wäre:

$$w = \frac{g}{v}\left[n(1-k) - \frac{1}{n}\right]\frac{d}{f}.$$

Klinkerfues z. B. setzt $k = 0$ und erhält so:

$$w = \frac{g}{v}\,\frac{d}{f}\,\frac{n^2-1}{n},\quad \varepsilon = \frac{g}{v}\,\frac{1+\frac{d}{f}(n-1)}{1-\frac{d}{f}\,\frac{n-1}{n}} = \alpha.$$

Bei Ausführung der Versuche mufs die Axe AA' irgendwie fixirt werden. Sieht man ihrer Lichtschwäche halber von Dioptern ab, so genügt es, das Rohr bei A durch ein Objektiv von der Brennweite AF zu schliefsen. Es dringen dann zwei congruente, von G und F' ausgehende Kugelwellen in's Auge. Wollte man bei A' ein Okular[1]) hinzufügen und das Rohr unter dem als variabel angenommenen Aberrationswinkel aufstellen, so müfste das brechende Mittel das ganze Rohr zu beiden Seiten des Fadenkreuzes ausfüllen, widrigenfalls wenigstens die austretenden Strahlen nicht mehr symmetrisch liegen zur Okularaxe. Bei Benutzung irdischen Lichtes läfst sich die brechende Schicht am vortheilhaftesten zwischen das Sehzeichen und Objektiv des Collimatorrohres einschieben.

23. Ich habe den Boscovich'schen Versuch in dieser letzteren Art angestellt und mich einer 10,5 Zoll langen Wassersäule bedient. Setzt man $\frac{g}{v}$ für die Nord-Süd-Stellung um Mittag $= 20'',4$; $d = 10{,}5$; $f = 15$; $n = 1{,}3$, so ergiebt die Klinkerfues'sche Annahme eine Verschiebung

1) Fadenkreuz nnd Lupe genügen natürlich auch für sich; es handelt sich dann darum, das Flächenelement, welches die vom Stern ausgehende ebene Welle als Tangentialebene an die vom Fadenkreuz ausgesandte Kugelwelle mit dieser letzteren gemein hat, ins Auge zu schaffen. Befindet sich dabei die planparallele Schicht oberhalb des Fadenkreuzes, so ist natürlich die Richtung des »Strahles« gleichgültig. Das ist aber nicht der Fall, wenn sie zwischen Fadenkreuz und Ocular eingeschaltet wird.

des Bildes, die sich bei der Rotation des Apparates um 180° auf das Doppelte, nämlich auf:

$$2w = 15'',3$$

steigert. Als Sehzeichen benutzte ich statt des Spaltes einen Verticalfaden. Das Beobachtungsrohr ist mit einem Fadenmikrometer versehen, mittelst dessen ein beweglicher Verticalfaden sich an einem festen vorbeischieben läfst; die scheinbare Breite dieser Fäden beträgt etwa 5''. Es wurde nun der Faden des Sehzeichens so zwischen die beiden Okularfäden gebracht, dafs zwischen den drei dunklen Linien zwei schmale helle übrig blieben. Die Rotation des Apparates änderte an dieser Einstellung auch nicht das Mindeste.

Hrn. Klinkerfues Versuche mit Sternenlicht[1]) scheinen noch nicht abgeschlossen zu seyn, indefs erklärt derselbe bereits, dafs die etwaigen Verschiebungen seinen Erwartungen nicht entsprächen.

Klinkerfues hat die Delambre'sche Aberrationsconstante = 20'',255, die bekanntlich nach der Römer'schen Methode gewonnen ist, mit der Struve'schen = 20'',449 dadurch in Uebereinstimmung zu bringen gesucht, dafs er in der letzten Formel unter $\frac{g}{v}$ die erstere und unter d die mittlere Glasdicke des Fernrohrobjektives versteht, und in der That erhält er einen mit der letzteren übereinstimmenden Werth. Ist nun aber die Glasmasse der Linse nur insoweit eines Einflusses fähig, als sie in der Mitte eine andere Dicke hat als am Rande, so ist derselbe zur Erklärung der in Rede stehenden Differenz nicht ausreichend.

Den vorstehenden Erörterungen gegenüber wird Hr. Kl. seine »aus dem Wesen der Wellenlehre« hergenommenen Bedenken gegen die Richtigkeit der Fresnel'schen Erklärung wohl nicht länger aufrecht erhalten. Die Unterschiede zwischen Strahl und Wellennormale sind doch hier die nämlichen wie bei der doppelten Brechung, und ich halte

1) Die Aberration der Fixsterne. Leipzig 1867. — Göttinger Nachrichten 1870.

das Verhalten »der einfach brechenden Mittel mit extraordinärem Strahle« für instruktiv genug, um es etwa in Vorlesungen der Theorie jener mit Vortheil vorauszuschicken.

24. Zum Abschluſs dieser Betrachtungen möchte ich einen von mir angestellten Interferenzversuch besprechen, dessen negatives Resultat gleichfalls die Fresnel'sche Hypothese bestätigt.

Es sei MM (Fig. 8, Taf. IV) eine dicke, planparallele und an der Hinterfläche belegte Glasplatte, der in einiger Entfernung ein ebener Metallspiegel SS annähernd parallel gegenüberstehe. Jeder auf die Platte fallende Strahl LA zerlegt sich im Punkte A in einen reflektirten Strahl AD und in einen gebrochenen AC. Letzterer erleidet in C eine Reflexion und tritt nach einer partiellen Brechung in B als Strahl BE (parallel zu AD) aus dem Glase aus. Am Spiegel erleiden beide eine Reflexion nach den Richtungen DG, resp. EH. Der erstere, der in A einfach gespiegelt worden, erleidet eine partielle Spiegelung in G — doch möge der entstehende Strahl vom Auge abgeblendet werden — zum Theil dringt er in das Glas ein und vereinigt sich nach zwei Transmissionen und einer innern Reflexion in K mit dem in der Nähe reflektirten Strahle EH, so dafs in der Richtung HF zwei nahezu parallele Strahlen mit wenig verschiedenen Amplitüden und einem kleinen Gangunterschiede zum Auge vordringen. Das entstehende Franzensystem ist das nämliche, das unter dem Namen des Jamin'schen bekannt ist; es möge irgendwie mittelst eines Fadenkreuzes fixirt werden. Die Stellung der Interferenzstreifen ändert sich nicht, wie auch der Apparat, der mit der Geschwindigkeit g im Raume fortschreitet, orientirt werde.

Es mögen nun zwei gleiche, planparallel abgeschliffene und mit gleichen planparallelen Platten verschlossene Röhren so zwischen die Spiegel gebracht werden, dafs nicht blofs jeder der beiden interferirenden Strahlen durch je ein Rohr hindurchgeht, sondern dafs auch der eine, als AD, bei seiner Entfernung von der Platte MM, der andere, als EH, bei seiner Annäherung an dieselbe das Rohr passirt.

Füllt man die Röhren mit Flüssigkeit, z. B. mit Wasser, so bleibt wiederum die Stellung der Franzen von jeder Drehung des Apparates unabhängig. Und doch giebt es unter diesen Stellungen zwei, für welche das Licht sich in der einen Röhre im gleichen Sinn, in der andern im entgegengesetzten Sinn bewegt wie diese selbst.

25. Ich gebe die Erklärung dieses Resultates unter der Annahme, dafs man sich zur Hervorrufung der Interferenzstreifen eines einfacheren Apparates, etwa der Young'schen Oeffnungen oder der Billet'schen Halblinsen bediene. Es sey SS (Fig. 9, Taf. IV) der Spiegel, der von einem Spalt L aus mittelst eines Collimatorrohres, vor dessen Objektiv sich ein Schirm mit den beiden Oeffnungen A, B befinde, beleuchtet werde. Die entstehenden Franzen mögen mittelst eines Fernrohres beobachtet und dessen Fadenkreuz auf die Mittelfranze eingestellt werden.

Es bleibt dann, wie aus den Bemerkungen unter 21 hervorgeht, auch bei der Bewegung des Apparates der scheinbare Spiegelungswinkel dem scheinbaren Einfallswinkel gleich, und wenn man den wirklichen Einfallswinkel e, den wirklichen Spiegelungswinkel r nennt, so hat sich unter 19 für letzteren die Relation ergeben:

$$r = e + 2\frac{g}{v}\sin e,$$

vorausgesetzt, dafs die Bewegung, wie wir annehmen wollen, in der Richtung des Lothes des Spiegels vor sich geht.

Denkt man sich jetzt in vorbeschriebener Weise die beiden Röhren eingeschoben, so sind die durch die Bewegung erzeugten weiteren Modificationen dreierlei Art.

Es ändert sich der Brechungsexponent des Inhaltes der Röhren, es ändert sich ihre Länge, und es ändern zugleich die Punkte der Spiegelung ihre Lage im Raume.

Gesetzt, nach Verlauf der Zeit, die das Licht in der Richtung AD braucht, um den Spiegel zu erreichen, sey dieser von D nach D' fortgerückt. In dem Augenblick ferner, wo Strahl BE den Spiegel trifft, befinde sich derselbe in E', und endlich mögen die bei D' und E' gespiegelten

Strahlen die Ebene GH, die mit $KH \parallel DE$ den Winkel r bildet, in den Punkten G und H erreichen.

Zieht man ebenso $A'C \parallel DE$ und macht Winkel $B'A'C$ gleich e, dann ist $A'B'$ die Projection der ungebeugten Hauptwelle, und es bleibt nun zu untersuchen, unter welcher Bedingung die von ihr ausgehenden beiden Stöfse im gleichen Augenblick auf der Ebene GH anlangen.

Diese Bedingung liegt offenbar in der folgenden Zeit-Gleichung:

$$\left(\frac{A'D}{v, v'_1} - \frac{CE}{v}\right) - \left(\frac{E''H}{v, v'_2} - \frac{D''K}{v}\right) + \frac{2(DD' - EE')}{v} + \frac{KG - B'C}{v} = 0,$$

wo:

$$v'_1 = v'\left(1 + \frac{g}{v'} k\cos e\right),\ v'_2 = v'\left(1 - \frac{g}{v'} k\cos e\right)$$

bedeutet und durch $\frac{A'D}{v, v'_1}$ angedeutet werden soll, dafs die Strecke $A'D$ zum Theil mit der Geschwindigkeit v, zum Theil mit v'_1 durchlaufen wird.

Zur Abkürzung werde $g\cos e = g'$ gesetzt.

Da Rohr I eine scheinbare Verlängerung, Rohr II eine Verkürzung erfährt, so erhält man leicht:

$$\frac{A'D}{v, v'_1} - \frac{CE}{v} = L\left(1 + \frac{g'}{v'}\right)\left(\frac{1}{v'_1} - \frac{1}{v}\right),$$

$$\frac{E''H}{v, v'_2} - \frac{D''K}{v} = L\left(1 - \frac{g'}{v'}\right)\left(\frac{1}{v'_2} - \frac{1}{v}\right),$$

wenn nämlich unter L die wirkliche Länge der Röhren verstanden wird.

Ferner ist:

$$KG = KH\sin r = [A'C - 2(DD' - EE')\sin e]\sin r,$$

$$\sin r = \sin e + 2\frac{g}{v}\sin e\cos e,$$

$$A'C\sin r = B'C\left(1 + 2\frac{g'}{v}\right),$$

und sonach nahezu:

$$\frac{KG - B'C}{v} = 2\frac{g'}{v}\frac{B'C}{v} - 2\frac{(DD' - EE')}{v}\sin^2 e$$

und:

$$\frac{KG - B'C}{v} + 2\frac{DD' - EE'}{v} = 2\frac{g'}{v}\frac{B'C}{v} + 2\frac{(DD' - EE')}{v}\cos^2 e.$$

Andererseits erhält man:

$$DD'\cos e = g\left[\frac{A'D}{v} + L\left(1+\frac{g'}{v'}\right)\left(\frac{1}{v'_1}-\frac{1}{v}\right)\right],$$

$$EE'\cos e = g\left(\frac{A'D}{v}+\frac{B'C}{v}\right),$$

folglich nahezu:

$$2\frac{DD'-EE'}{v}\cos^2 e = 2\frac{g'}{v}L\left(\frac{1}{v'}-\frac{1}{v}\right) - 2\frac{g'}{v}\frac{B'C}{v}.$$

Es schreibt sich daher die Bedingungsgleichung auch so:

$$L\left(1+\frac{g'}{v'}\right)\left(\frac{1}{v'_1}-\frac{1}{v}\right) - L\left(1-\frac{g'}{v'}\right)\left(\frac{1}{v'_2}-\frac{1}{v}\right) + 2L\frac{g'}{v}\left(\frac{1}{v'}-\frac{1}{v}\right) = 0.$$

Ersetzt man v'_1 und v'_2 durch ihre Werthe und reducirt, so kommt schliefslich:

$$2\frac{g}{v}\left[n(1-k)-\frac{1}{n}\right]\cos e = 0.$$

Wenn man erwägt, dafs aufser den in diesen Aufsätzen besprochenen Erfahrungen auch die bereits citirten Versuche Fizeau's mit künstlichen Geschwindigkeiten die Hypothese Fresnel's bestätigen, so darf dieselbe wohl als Ausdruck des Naturgesetzes betrachtet werden.

III. *Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath.*

(Fortsetzung von S. 260.)

51. Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Orthoklase.

Von den orthoklastischen Feldspathen, deren Analysen im Folgenden mitgetheilt werden, scheinen die einen (Bolton und Pargas) unsere Aufmerksamkeit zu verdienen wegen ihrer ungewöhnlichen Mineralassociation, die andern (Monzoni

und Laurvig) wegen ihrer abnormen Zusammensetzung, namentlich wegen ihres hohen Natrongehalts.

a) Feldspath von Bolton in Massachusetts, Ver. St., wird begleitet von grofsen Krystallen grünen Augits und braunen Titanit's. In der vorliegenden Stufe aus dem Kgl. Min. Museum zu Berlin, deren Ansicht ich Hrn. G. Rose verdanke, bildet der Feldspath einzelne Krystalle von mehr als Zollgröfse neben andern sehr viel kleineren. Die letzteren sind einfach, eine Combination der Flächen *TT'*, *M*, *P*, *oo'*, *y*; die gröfseren sind zum Theil Zwillinge und Drillinge, deren Zwillingsebene *n* ist. Die Oberfläche der Krystalle ist rauh und drusig, die Kanten gerundet. Unzweifelhaft war die Druse ursprünglich mit Kalkspath erfüllt. Unter der lichtgelblichen Oberfläche erscheint der Feldspath rein weifs, halb durchsichtig, die Spaltungsflächen *P* und *M* ein wenig gewölbt, doch ohne jede Spur von Zwillingsstreifung oder (durch die Lupe oder das Mikroskop erkennbare) Albitlamellen. Farbe und Glanz dieses Feldspaths erinnert an Adular. Die Augite bilden rectanguläre Prismen, deren Kanten durch das verticale rhombische Prisma abgestumpft werden. Ihre Oberfläche ist gleichfalls gerundet, namentlich der Scheitel löcherig und wie ausgehöhlt; ein Ansehen, welches die frühere Umhüllung durch Kalkspath beweist.

Spec. Gew. 2,586 (bei 17° C.). Glühverlust 0,05 Proc.; zerspringt beim Glühen.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	65,23	—	65,23	Ox. 34,789
Thonerde	19,26	(20,23)	19,26	8,993
Kalk	0,53	0,30	0,42	0,120
Kali	—	11,80	11,80	2,004
Natron	—	2,98	2,98	0,769
			99,69.	

Sauerstoffproportion 0,965 : 3 : 11,605.

Nicht eine Spur von Eisen oder Magnesia war nachweisbar. Ungeachtet seiner ungewöhnlichen Association mit Augit und seines etwas abnormen Aussehens weicht

demnach dieser Feldspath nicht wesentlich von den gewöhnlichen Vorkommnissen ab. Von einer lamellaren Verwachsung, resp. eingeschalteten Albitlamellen ist an diesem Feldspathe nichts wahrzunehmen. Eine parallel der Fläche *P* geschliffene dünne Platte erwies sich unter dem Mikroskop selbst bei polarisirtem Lichte gleichartig. Wir müssen es deshalb dahingestellt seyn lassen, ob auch hier das Natron auf Albit deutet, oder ob dasselbe zur Constitution des Feldspaths gehört. Ein Orthoklas, welcher auf 3 Mol. Kalium, 1 Mol. Natrium enthielte (oder ein Gemenge von 3 Mol. reinen Kalifeldspath mit 1 Mol. Albit), würde folgende Zusammensetzung zeigen:

Kieselsäure 65,58; Thonerde 18,73; Kali 12,87; Natron 2,82. Für 3 Gewth. Orthoklas + 1 Gewth. Albit wird die Zusammensetzung: Kieselsäure 65.62; Thonerde 18,74; Kali 12,69; Natron 2,95. Der Feldspath scheint zu Bolton doch nur selten zu seyn, da Dana in dem seiner ausgezeichneten *Mineralogy* beigefügten Verzeichnisse der *American localities of minerals* denselben nicht aufführt, wohl aber folgende Mineralien: Skapolith, Petalit, Sphen, Augit, Nuttalith, Diopsid, Boltonit, (Forsterit) u. a. s. *Mineralogy*, S. 769. — Ein sehr ähnliches Vorkommen von Feldspath in Begleitung von schönen Augit-, Skapolith- und Titanit-Krystallen findet sich in der Nähe von Diana, Lewis-Cty, New-Jersey. Farbe, Glanz, Oberflächenbeschaffenheit sind vollkommen dieselben wie zu Bolton. Ein etwa $2\frac{1}{2}^{cm}$ grofser Krystall auf dem mir vorliegenden Handstücke ist merkwürdig durch die sehr ausgedehnte Entwicklung des Orthopinakoids *k*. Die Augite sind Zwillinge und zeigen die Ausbildung der Fassaite vom Monzoni.

b) *Feldspath von Pargas*, Finnland; findet sich wie die beiden vorigen in Begleitung von Augit. Der Feldspath weifs, die Krystalle zuweilen 2^{cm} grofs, meist viel kleiner, sind mit einem mattweifsen Ueberzuge bedeckt und von milchigem Ansehen. Die Kanten gerundet; das Innere sehr frisch. Beobachtete Flächen *TT'*, *zz'*, *M*, *P*, *y*, *oo'*, *nn'*. Der Augit, von dunkelgrüner Farbe, bildet kleinere Kry-

stalle (achtseitige Prismen). Während das Stück auf der Oberseite die genannten Mineralien wohlausgebildet zeigt, besteht die Masse selbst aus einem körnigen Gemenge von Feldspath und Augit, zu denen Kalkspath und sehr kleine Titanitkörnchen hinzutreten.

Spec. Gew, 2,576 (bei $17\frac{1}{2}$ °C.). Glühverlust 0,13.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	64,96	—	64,96	Ox. = 34,645
Thonerde	19,40	(19,69)	19,40	9,058
Kalkerde	0,49	(0,35)	0,49	0,140
Magnesia	0,25	nicht best.	0,25	0,100
Kali	—	12,80	12,80	2,174
Natron	—	2,32	2,32	0,599
			100,22.	

Sauerstoffproportion 1,00 : 3 : 11,47.

Der Feldspath von Pargas steht demnach demjenigen von Bolton sehr nahe. Zugleich mit den beiden vorgenannten Orthoklasen übersandte mir G. Rose ein früher durch Dr. Krantz dem Kgl. Min. Museum zu Berlin zugekommenes interessantes Gestein aus den Pyrenäen; dasselbe ist ein Gemenge von vorherrschendem, weifsem Feldspath in 5 bis 10^{mm} grofsen Körnern und grünem Augit, in prismatischen Krystallen bis 10^{mm} grofs, dazu spärliche kleine Krystalle von Titanit. Die Etiquette des von Hrn. Boubée vor einigen Jahrzehnten gesammelten Gesteins trägt die Bezeichnung *Dolérite granitoïde.* Etwas Näheres über die Art und Weise des Vorkommens war leider nicht zu ermitteln. Das Gestein scheint eine neue Art des Syenits zu seyn, welche statt der Hornblende Augit enthält. Ich hoffe später das Ergebnifs der Analyse auch dieses Feldspaths nachtragen zu können.

Wir lernen nun zwei orthoklastische Feldspathe kennen, welche eine abnorme Zusammensetzung besitzen und wohl nur als eine Mischung von Orthoklas, Albit und Anorthit aufgefafst werden können.

c) Feldspath des Syenits von Laurvig, ist der vorherrschende Gemengtheil des berühmten Gesteins, welches die

Küste vom Langesund- bis zum Christianiafjord bildet. Die Krystalle des Feldspaths, bläulich- bis bräunlichgrau, haben eine ungewöhnliche Ausbildung, indem sie fast allein umschlossen werden von den Flächen *T T* und *y*. So erblickt man auf dem Gesteinsbruche meist linsenförmige Partien, deren Umrifs entweder rhomboidisch ist und einem Durchschnitt parallel *M* entspricht, oder rhombisch, wenn der Bruch der Fäche *P* parallel geht. Zuweilen erblickt man auch quadratische oder rectanguläre Umrisse, wenn nämlich der Durchschnitt der Absonderungsfläche *k* entspricht. Auf diesen letzteren breiten Flächen zeigt unser Feldspath einen eigenthümlich fettartigen Glanz. Das Ansehen der Durchschnitte parallel *k* ist zuweilen so verschieden von den Spaltungen parallel *P* und *M*, dafs man leicht versucht seyn könnte, jene für Eläolith zu halten. Die Spaltflächen *P* sind ungestreift; doch in eigenthümlicher Weise leicht gebogen oder geknickt, wohl eine Folge der nicht völlig parallelen Verwachsung der Krystalltheile. Schleift man dünne Plättchen (parallel *P* oder *M*), so zeigen dieselben ein schön blaues Farbenspiel. Ueber die eigenthümliche Natur des Feldspaths aus dem Zirkonsyenit, welcher wegen seiner anomalen chemischen Constitution schon lange die Aufmerksamkeit auf sich gezogen, giebt die mikroskopische Betrachtung einer parallel *P* geschliffenen Platte bemerkenswerthe Aufschlüsse. Schon bei gewöhnlichem Lichte bemerkt man, dafs die Masse nicht homogen, vielmehr eine innige Verbindung von gewundenen Lamellen ist, welche durchaus an die perthitähnliche Verwachsung von Orthoklas und Albit erinnern. Viel deutlicher noch tritt diese flammenförmige Zeichnung der *P*fläche bei polarisirtem Lichte hervor, indem nun die annähernd dem Orthopinakoid parallel eingeschalteten Lamellen in verschiedenen, wechselnden Farben erglänzen. Diese mikroskopische Ansicht erklärt die abnorme chemische Constitution unseres Feldspaths sogleich. Zwar habe ich die den triklinen Feldspatharten charakteristische Zwillingsstreifung nicht wahrnehmen können, sey es, dafs dieselbe hier allzufein, oder überhaupt nicht vorhanden

ist. Doch ist die Analogie mit dem Perthit so vollkommen, dafs man wohl berechtigt ist, den syenitischen Feldspath von Laurvig für ein mechanisches Gemenge von Orthoklas und Plagioklas zu halten. Der letztere kann hier indefs nicht Albit, sondern er mufs Oligoklas seyn, d. h. eine isomorphe Mischung von Albit und Anorthit. Die eigenthümliche Zwillingsverwachsung, welche G. Rose zuerst vom Feldspath im Syenitporphyr von Christiania beschrieb, findet sich auch im Syenit von Laurvig. Die Individuen sind nämlich mit dem Orthopinakoid (der Zwillingsebene) verbunden; zuweilen durchkreuzen sie sich. Schwarze Hornblende bildet den zweiten wesentlichen Gemengtheil; unter den vielen accessorischen Mineralien sind vor Allen zu nennen Eläolith und Zirkon; Magnesiaglimmer ist in geringer Menge neben Hornblende vorhanden.

Spec. Gew. 2,619 (bei 15° C.). Glühverlust 0,31.

	I.	II.	Mittel	
Kieselsäure	62,81	—	62,81	Ox. = 33,499
Thonerde	23,21	(23,54)	23,21	10,837
Kalk	2,60	(2,28)	2,60	0,743
Magnesia	0,07	nicht best.	0,07	0,028
Kali	—	4,23	4,23	0,718
Natron	—	7,54	7,54	1,946
			100,46.	

Sauerstoffquotient 0,948 : 3 : 9,280.

Vergleichen wir diese Analyse mit der unter i aufgeführten des Oligoklas vom Hartenberge, so finden wir, dafs jener plagioklastische und dieser orthoklastische Feldspath in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung nicht allzu verschieden sind. Es ist diefs gewifs eine recht merkwürdige Thatsache. Eine wiederholte Prüfung des Plagioklases vom Hartenberge (s. oben) unter dem Mikroskop bei pol. L. zeigte denselben aus überaus feinen Zwillingslamellen bestehend, doch ohne eine Spur von Orthoklas-Einmengung oder Perthitstreifen. So ähnlich demnach auch beide in chemischer Hinsicht sind, so verschieden sind sie in Bezug auf ihre mineralogische Constitution.

Nur in annähernder, nicht in vollkommen befriedigender Weise gelingt es, die vorstehende Analyse durch eine Mischung von 1 Gew.-Th. Orthoklas, 3 Gew.-Th. Albit, 1 Gew.-Th. Anorthit darzustellen:

Kieselsäure 62,69; Thonerde 22,82; Kalk 4,02; Kali 3,38, Natron 7,09; Sauerstoffproportion 1 : 3 : 9,495.

Für eine Mischung von 1 Mol. Orth., 3 Albit, 2 Anorthit berechnet sich die folgende Zusammensetzung:

Kieselsäure 62,48; Thonerde 22,94; Kalk 4,16; Kali 3,50; Natron 6,92. Sauerstoffproportion $1 : 3 : 9\frac{1}{3}$.

Da der untersuchte Feldspath ein orthoklastischer ist, so überwog bei Bestimmung der Krystallform die geringe Menge des Orthoklas die vierfach gröfsere des Plagioklas.

Schon früher wurden durch Gmelin und Scheerer Feldspathe aus dem Syenitgebiet des südlichen Norwegens von Frederiksvärn und Laurvig untersucht. Die betreffenden vier Analysen (s. Dana, Min. S. 357) weisen gleichfalls einen sehr hohen Natrongehalt auf (6,1 bis 7,1 Proc. wenig Kalk (0,2 bis 0,4 Proc.). Es darf als eine Bestätigung unserer Auffassung der Constitution dieses syenitischen Feldspaths angesehen werden, dafs in den von Gmelin und Scheerer untersuchten, kalkärmeren Feldspathen der Gehalt an Thonerde geringer, an Kieselsäure bedeutender ist, als bei den von mir untersuchten Krystallen, zum Beweise nämlich, dafs die Kalkerde durch eine Beimischung von Anorthit zu erklären ist. — Für die Petrographie scheint das Ergebnifs unserer Untersuchung des Feldspaths von Laurvig nicht ohne Interesse zu seyn. Das berühmte mineralreiche Gestein könnte, der Analyse zufolge, die vierfache Menge von Oligoklas wie von Orthoklas ausgeschieden zeigen; nichtsdestoweniger findet sich der trikline Feldspath nicht frei, wie doch in manchen andern Syeniten, sondern nur in dieser eigenthümlichen Verwachsung mit Orthoklas. Ueber die Gründe, welche hier bewirken, dafs der Feldspath den Plagioklas in Lamellen sich einschaltete, dort aber demselben gestatteten, in selbständigen Krystall-

körnern aufzutreten, können wir nicht einmal eine Vermuthung aufstellen.

d. Feldspath des Syenits vom Monzoniberge (Toal dei Rizzoni) [1]) Fassa, bildet den weit überwiegenden Gemengtheil des schönen grobkörnigen Geisteins, welches zuweilen fast als ein mehr oder weniger reines Feldspathgestein zu bezeichnen ist. Der lichtgraue Feldspath bildet $\frac{1}{2}$ bis 2 Cent. grofse Körner; wenig schwarze Hornblende, sehr wenige kleine Titanitkörnchen; kein Quarz. Die grobkörnige Varietät des Monzonisyenits ist dem Gestein von Laurvig nicht ganz unähnlich, ja es ist jener, freilich in seinem Vorkommen beschränkte Syenit einer der wenigen, welche sich an Schönheit mit dem norwegischen vergleichen lassen. In der Erwartung, es möge eine, dem Laurviger Feldspath ähnliche chemische und mineralogische Constitution eine gemeinsame Eigenthümlichkeit des Orthoklases gewisser Syenite seyn, untersuchte ich auch das in Rede stehende Vorkommen vom Monzoni. Das Gestein schien bei erster Betrachtung keinen Plagioklas zu enthalten, eine genauere Untersuchung liefs indefs einige Körner mit sehr feiner Streifung wahrnehmen.

1) Auf der nördlichen Seite jenes merkwürdigen Berges erblickt man mehr Hypersthenit (oder Gabbro) als Syenit; steigt man aber von der hohen Scharte im Monzonikamme, der Fundstätte des Axinit's im Hypersthenit gegen Süd in den Toal dei Rizzoni hinab, so findet man bald jene schöne Varietät des Syenits anstehend. Veränderte, doch noch deutlich geschichtete Kalkmassen sind im Eruptivgestein eingeschlossen, und bilden die Fundstätten des schwarzen Spinells, des Fassaits des Batrachits, Vesuvians, braunen Granats u. a. Auf dem Wege hinab gegen Moëna durchschreitet man den obersten Thalcirkus des Toal della Foja, welcher vorzugsweise aus Syenit besteht. Hier liegt die Hauptfundstätte des Pleonasts und Brandisits, welche als ein körniges Gemenge ein sphäroidisches, etwa 3 Met. im Durchmesser haltendes Nest im Syenit bilden. Nahe dabei ist auch eine ergiebige Pyrgom-Fundstätte. An diesem Südabhange des Monzoni erblickt man einen vielfachen Wechsel von Syenit und Kalkstein. Auf den Contactstellen dieser Gesteine liegen die berühmten Monzoni-Mineralien. Ist die umhüllte Kalkmasse nur klein, so ist sie auch wohl fast gänzlich in ein Silicatgemenge umgeändert. In der Val Pesmeda bildet rother Porphyrit seltsame Verzweigungen im Marmor. Ueber den nördlichen Abhang des Monzoni s. diese Mittheil. Forts. IV, 15. Ann. Bd. 128, S. 44.

Die mikroskopische Prüfung bei polar. L. ergab, dafs auch dieser Feldspath eine Menge von kleinen Plagioklaskörnern eingeschlossen enthält. Hier waren es keine Streifen wie beim vorigen, sondern der feingestreifte Plagioklas liegt scheinbar regellos, doch parallel verwachsen im Feldspath zerstreut. Zur Analyse wurde mit Sorgfalt jedes kleine Krystallstückchen unter der Lupe untersucht und nur solche mit ungestreiften Spaltflächen zur Analyse verwandt. Indefs zeigte das Mikroskop auch noch hier Einmengungen und Umsäumungen von feingestreiften Theilen.

Spec. Gew. 2,565. Glühverlust 0,89 (zerspringt beim Glühen).

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	63,36	—	63,36	Ox. = 33,792
Thonerde	21,04	21,33	21,18	9,889
Kalk	1,79	1,52	1,66	0,474
Kali		8,40	8,89[1])	1,510
Natron		4,63	4,91	1,267
			100,00.	

Sauerstoffproportion 0,986 : 3 : 10,251.

Ein der vorstehenden Analyse fast bis zu den Gränzen der Beobachtungsfehler nahekommendes Resultat erhalten wir durch eine Mischung von 5 Gew.-Th. Orthoklas, 4 Albit, 1 Anorthit:

Kieselsäure 64,06; Thonerde 20,75; Kalk 2,01; Kali 8,46; Natron 4,72.

Sauerstoffproportion 1 : 3 : 10,579.

Mischen wir hingegen 5 Mol. Orth., 4 Alb., 2 An., so ergiebt sich:

Kieselsäure 63,96; Thonerde 20,78; Kalk 2,06; Kali 8,65; Natron 4,55.

Sauerstoffproportion $1 : 3 : 11\frac{6}{11}$.

Die Analyse bestätigt demnach das Ergebnifs der mikroskopischen Untersuchung. Die nicht unbedeutende Menge

1) Da bei Bestimmung der Alkalien ein kleiner Verlust stattfand, so wurden ihre Werthe so weit erhöht, dafs die Summe der Bestandtheile 100 betrug.

des Kalks bedingt auch hier ein Steigen der Thonerde und ein Sinken der Kieselsäure, zum Beweise, dafs der Plagioklas, welcher diesem Feldspath beigemengt ist, eine Mischung von Albit und Anorthit ist. In gleicher Weise dürfen wir uns wohl andere orthoklastische Feldspathe konstituirt denken, welche neben vielem Natron auch Kalkerde enthalten, z. B. den Loxoklas.

52. Ueber den Ersbyit von Pargas.

Wenn die Theorie Tschermak's in Betreff der Kalknatron-Feldspathe richtig ist, — und die vorhergehenden Untersuchungen lassen wohl kaum noch einen Zweifel an ihrer Wahrheit, — so kann es weder einen kalkfreien Oligoklas, noch einen natronfreien Labrador geben. Diesen letzteren glaubte man indefs vielfach in dem Ersbyit vom Hofe Ersby, Insel Hochland, an der finländischen Küste gefunden zu haben. Es schien mir deshalb, um unsere Theorie über jeden Zweifel zu erheben, dringend geboten, jenes seltene Mineral einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. — Dafs in Bezug auf den Ersbyit in der Wissenschaft eine grofse Verwirrung herrscht, wird aus den folgenden Angaben einleuchten. Im körnigen Kalke von Pargas finden sich neben manchen andern Mineralien Orthoklas (dessen chemische Zusammensetzung bereits oben mitgetheilt wurde) und mehrere Arten von Skapolith. Dieser letztere bildete bereits 1820 den Gegenstand der Untersuchungen N. A. Nordenskjöld's (Finlands Mineralien; Schweigger's Journ. f. Chemie u. Physik, Bd. 31, S. 423, 1821). Nordenskjöld unterschied folgende Arten 1) gemeinen Skapolith, 2) Pseudoskapolith, 3) wasserhaltigen Skapolith und 4) wasserfreien Skapolith oder wasserfreien Skolezit. Ueber 1) vgl. Dana's Paranthin, Miner. S. 318. Der Pseudoskapolith ist nach Nordenskjöld's Beschreibung ein mechanisches Gemenge von Augit und Skapolith in der Form des letzteren. Der wasserhaltige Skapolith (mit 3,3 Proc. Wasser) scheint nur ein verändertes Mineral zu seyn. Was die 4. Art betrifft, welche er zuerst wasserfreien Skapolith, dann wasserfreien Skolezit nannte, so fand Nordenskjöld die Zu-

sammensetzung wie folgt: Kieselsäure 54,13; Thonerde 29,23; Kalk 15,46; Wasser 1,07. Als besonderes Kennzeichen hebt Nordenskjöld hervor, dafs nur Eine Spaltungsrichtung vorhanden sey (eine vielleicht irrige Angabe). Vollkommene Klarheit und gröfsere Härte solle das Mineral vom Skapolith unterscheiden. Diesen wasserfreien Skolezith nannte Ad. Er. Nordenskjöld in seiner Beschreibung der finländischen Mineralien (1853) Ersbyit, indem er zugleich feldspathähnliche Krystalle beschrieb, deren zwei Spaltrichtungen den Winkel von 90° 22′ bilden sollten. Ihm zufolge wäre der Ersbyit ein trikliner Feldspath, und zwar, zufolge der Analyse seines Vaters, der wahre natronfreie Labrador — eine Ansicht, welche auch bereits von Frankenheim auf Grund jener Analyse ausgesprochen worden war. Nicht alle Mineralogen schlossen sich freilich der letztgenannten Auffassung an: Des Cloizeaux hielt es für wahrscheinlich, dafs die von Nordenskjöld dem Sohne gemessenen Spaltungsrichtungen genau rechtwinklig sind, und der Ersbyit mit dem Skapolith identisch ist, welcher Ansicht sich auch Tschermak anschliefst. Dana hält das Mineral für einen veränderten Orthoklas.

Gewifs gehören die vom jüngern Nordenskjöld gemessenen Krystalle nicht dem von seinem Vater analysirten Mineral an. Wenn sich nun herausstellt, dafs die Analyse ungenau, dafs ferner gewöhnliche Orthoklaskrystalle (irrthümlich für triklin genommen) jener ungenau untersuchten Substanz zugeschrieben wurden, so erklärt sich die vorliegende unerfreuliche Verwirrung. Durch Hrn. G. Rose wurde mir ein Stück des sehr seltenen Ersbyit zur Verfügung gestellt, welches von Nordenskjöld's eigner Hand als »wasserfreier Skolezith« bezeichnet war.

Der Ersbyit ist durchwachsen von schwärzlichgrünem Augit und (in geringer Menge) von braunem Titanit. Dazu gesellt sich in einem Theile des Stücks blättriger Kalkspath, auf dessen Trennung mit Sorgfalt geachtet wurde. Der Ersbyit ist farblos, vollkommen frisch. Krystallflächen fehlen, doch spaltet die Substanz sehr deutlich und mit glei-

cher Vollkommenheit in zwei aufeinander senkrechten Richtungen. Diese Spaltflächen setzen über einen ansehnlichen Theil des Stücks fort, wenngleich sie vielfach durch Augit-Einmengungen unterbrochen werden. Hierdurch gewinnt es zuweilen den Anschein, als ob eine Spaltfläche über die andere vorherrsche, wodurch vielleicht Nordenskjöld's irrige Angabe sich erklärt. Spec. Gew. 1,723 (bei 17° C.). Glühverlust 0,58 Proc.

	I	II	Mittel	
Kieselsäure	44,26	—	44,26	Ox. = 23,605
Thonerde	30,40	30,33	30,37	14,180
Kalk	(18,98)	20,17	20,17	5,763
Magnesia	0,15	nicht best.	0,15	0,060
Kali	—	1,15	1,15	0,195
Natron	—	2,75	2,75	0,709
			98,85.	

Sauerstoffproportion (CaO, MgO, K_2O), Al_2O_3, SiO_2 = 2,847 : 6 : 9,988.

Wenn wir — eine Annahme, welche mir sehr wahrscheinlich ist — den Verlust der Analyse dem Kalk oder den Alkalien zulegen, so erhalten wir fast genau die Proportion 3 : 6 : 10, und können dem Ersbyit die Formel $3\left(\begin{smallmatrix}\frac{7}{8}Ca\ O\\ \frac{1}{8}Na_2O\end{smallmatrix}\right), 2Al_2O_3, 5SiO_2$ geben. Derselben würde folgende Zusammensetzung entsprechen: Kieselsäure 44,39; Thonerde 30,42; Kalk 21,75; Natron 3,44. Sowohl die Spaltung als auch die chemische Zusammensetzung schliefsen demnach den Ersyit von den feldspathähnlichen Mineralien aus und reihen ihn den Skapolithen an. Die gefundene Mischung steht derjenigen des »Wernerits« von Pargas am nächsten, welcher in Krystallen, begleitet von Augit und Apatit, im Kalkspath eingewachsen ist (s. d. Ann. Bd. XC, S. 101). Es ist bekannt, dafs die Gruppe der Wernerite oder Skapolithe in ihrer Zusammensetzung manches Aehnliche mit den Kalknatron-Feldspathen zeigt. Die Bestandtheile, Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Natron, sind dieselben, ebenso finden wir die Menge der Kieselsäure und das Verhältnifs von Kalk und Natron schwankend. Während aber bei den

Feldspathen das Aequivalentverhältnifs von Kalk und Natron zur Thonerde stets dasselbe bleibt, ist es bei den Skapolithen wechselnd. Es ist sehr wahrscheinlich (was schon von Tschermak angedeutet wird), dafs auch die Skapolithe sich als intermediäre Mischungen auffassen lassen. In der That, wenn wir die drei am Vesuv und im phlegräischen Gebiete vorkommenden Glieder der Skapolithgruppe, den Mejonit, Mizzonit und Marialith vergleichen, so finden wir auch hier mit der Zunahme der Kieselsäure (41,6; 54,7; 62,7 Proc.) eine Abnahme der Kalkerde (24,1; 8,8; 4,6 Proc.), und wiederum eine Zunahme der Alkalien. Indefs die Lösung der schwierigen Frage nach der rationellen Zusammensetzung der skapolithartigen Mineralien mufs einer erneuten Untersuchung vorbehalten bleiben. Was den Ersbyit betrifft, so lehrt unsere Analyse, dafs er kein Labrador ist, und demnach der »natronfreie» Labrador noch nicht gefunden ist und wahrscheinlich nicht existirt.

53. Ueber ein Vorkommen von Sahlit (Kalkmagnesiaeisen-Augit) in den Penninischen Alpen.

Als ich vor einem Jahre auf Wunsch des Hrn. Dir. H. Gerlach [1]), zur Zeit in Massa marittima, eine von ihm gesammelte Auswahl von Gesteinen aus der Centralmasse der Dentblanche untersuchte und beschrieb, wurde meine Aufmerksamkeit namentlich von einigen, theils körnigen, theils halbkrystallinischen, theils dichten Kalken in Anspruch genommen, welche aus Valpellina stammen, woselbst sie Einlagerungen im Glimmer- und Hornblendschiefer bilden. Dieser Kalkstein ist selten rein, vielmehr meist durch Einmengungen verunreinigt, und zwar von Graphit und einer Augitvarietät. — Der Graphit fehlt fast nie, bildet zuweilen bis 2^{mm} grofse Blättchen, welche sich nicht selten zu Fasern

1) Hr. Gerlach aus Bödefeld bei Brilon, welchem wir eine vortreffliche geol. Karte und Beschreibung der Penninischen Alpen verdanken (Denkschrift. d. Schweiz. Naturf. Ges. Bd. XXII, 1869), fand am 7. Sept. d. J., während er mit geolog. Untersuchungen im obern Wallis beschäftigt war, leider einen frühen Tod.

verbinden, genau so wie die Glimmerblättchen im Gneifs. Neben dem Graphit stellt sich etwas brauner Glimmer ein. Der Augit, welcher nicht in allen, sondern nur in einzelnen (nach Gerlach den tiefern) Kalklagern erscheint, bildet gerundete. wie angeschmolzen aussehende Körner, meist nur $\frac{1}{2}$ bis 1^{mm} grofs, theils von bläulichgrüner, theils von weifsgrauer Farbe. Beide Färbungen sind an demselben Korne vereinigt, und zwar ist der Kern weifsgrau, die Hülle licht blaugrün. Leicht lösen sich die Silikatkörner aus dem Kalksteine, glattflächige Hohlräume hinterlassend. Nur nach vielem vergeblichen Suchen gelang es, einige weniger stark gerundete Körner zu finden, an welchen Krystallflächen zu bestimmen waren, und zwar des verticalen Prismas des Augits nebst Ortho- und Klinopinakoid. Besonderes Interesse erweckte die Spaltbarkeit der fraglichen Körner und Krystalle. Deutlich sind die beiden Spaltungsrichtungen, welche dem verticalen Prisma parallel gehen, dazu tritt eine undeutliche, dem Klinopinakoid entsprechende. Aufserdem glaubt man eine sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel einer basischen Fläche zu bemerken, welche den Körnern ein fremdartiges Ansehen giebt, so dafs ich Anfangs ein noch unbekanntes Mineral vermuthete. Diese Absonderungsfläche, welche mindestens gleich vollkommen ist, wie die erste Spaltungsrichtung *P* des Feldspaths, besitzt eine horizontale, demnach der Orthoaxe parallele Streifung. Eine genauere Untersuchung lehrte indefs, dafs trotz des täuschenden Ansehens keine Spaltbarkeit, sondern lediglich eine Zusammenwachsungsfläche vorliege. Dieselbe tritt auffallend unregelmäfsig auf, oft sehr dünne, fast glimmerähnliche Lamellen erzeugend, oft erst in weiteren Abständen sich wiederholend, zuweilen auch in einem Korne fehlend. Stets zeigt sich auf der Trennungsfläche die horizontale Streifung. Dieselbe Zusammenwachsungsebene findet sich an den grofsen weifsen Augit- (Diopsid-) Krystallen von Achmatowsk (hier indefs ohne die horizontale Streifung). In Betreff dieses letzteren Vorkommnisses konnte ich mich überzeugen, dafs die Verwachsungsfläche auf der hintern Seite des Endes liegt, wenn man nämlich das gewöhnliche Hemioktaëder (schiefe Prisma),

dessen Kante = 120° 30', nach vorne wendet. Es ist demnach wahrscheinlich, das es sich mit dem Augit aus Valpellin in gleicher Weise verhält, wenngleich hier der Nachweis nicht geführt werden konnte, vielmehr nur angenähert die Kante zwischen der Absonderungsfläche und einer Fläche des verticalen Prismas = 100° gemessen wurde. Vor dem L. leicht und mit heftigem Aufschäumen schmelzbar. Spec. Gew. 3,329 (bei 17° C.). Glühverlust 0,14 Proc. Die Analyse ergab:

Kieselsäure	54,02	Ox. 28,881
Kalk	24,88	7,109
Magnesia	13,52	5,408
Eisenoxydul	8,07	1,793
Thonerde	0,20	0,093
	100,69.	

Sehen wir von der Thonerde ab, so ergiebt sich, dafs der Sauerstoff, welchen wir uns als mit der Kieselsäure verbunden denken, doppelt so grofs ist wie die Sauerstoffmengen der Basen, dafs ferner Ox. von CaO = Ox. von $MgO + FeO$, und Ox. von MgO ungefähr das Dreifache des Ox. von FeO; daraus die Formel $(\frac{1}{8}FeO, \frac{3}{8}MgO, \frac{1}{2}CaO)$, SiO_2 oder $FeMg_3Ca_4Si_8O_{24}$, welcher folgende Mischung entsprechen würde:

Kieselsäure 53,57; Kalkerde 25,00; Magnesia 13,39; Eisenoxydul 8,04.

Der Augit aus Valpellin steht demnach in seiner Mischung sehr nahe dem von Erdmann untersuchten grünen Malakolith von Tunaberg, sowie demjenigen von Björmyresweden in Dalarne nach H. Rose u. a.

Den Thalgrund von Valpellina (welcher sich bei Aosta zur Dora öffnet) nehmen Glimmerschiefer und glimmerreicher Gneifs ein. In einer Breite von 3 bis 4 Kilom. erstreckt sich diese Glimmerschieferzone vom Dorfe Valpellin über Bionnaz nach la Lechère und setzt noch weiter gegen Nordost in die vergletscherten Gebirge fort. Mit den genannten Schiefern ist auch Hornblendschiefer verbunden; zur Hornblende tritt häufig dunkler Glimmer, ein Plagioklas und Quarz. Diese schiefrigen Gesteine werden

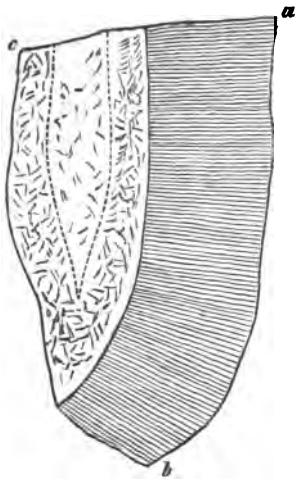
durchsetzt von gangähnlichen Ausscheidungen eines grofskörnigen granitähnlichen Gemenges aus bläulichweifsem Feldspath, deutlich gestreiftem weifsem Oligoklas und Quarz bestehend, ein Gestein, welches in gangähnlichen Massen in den Alpen viel verbreitet ist. Jene Hornblende- und Glimmerschiefer sowie Gneifse führen die oben erwähnten Kalkeinlagerungen, welche meist nur eine geringe Mächtigkeit haben, doch mit grofser Regelmäfsigkeit weit verfolgt werden können (nach H. Gerlach). Der Graphitgehalt der Kalklager von Valpellina läfst sich vergleichen dem gleichfalls graphitführenden Marmor mehrerer Punkte der Ver. St., z. B. von Amity N.-Y., Grenville, C. E.

54. Ein interessanter Wollastonit-Auswürfling vom Monte-Somma[1]).

Bekanntlich sind die Gesteinsblöcke, welche den Wollastonit enthalten, gewöhnlich ein Aggregat von lichtgrünem Glimmer, Augit, Granat, Kalkspath, zu welchen zuweilen auch Leucit sich gesellt. In andern Stücken bilden Wollastonit und Melanit ein grofskörniges Gemenge und zugleich eines der prächtigsten Sommagesteine. Man kann in diesen Fällen wohl *vermuthen*, dafs der Wollastonit ein durch die vulkanische Thätigkeit hervorgebrachtes Erzeugnifs ist, entstanden aus den Kalkstücken, welche in so grofser Menge dem Tuffe der Somma eingemengt sind, in gleicher Weise wie wir es für Granat, Vesuvian, Mejonit Anorthit etc. annehmen: doch recht augenscheinlich tritt in den genannten Vorkommnissen die Natur des Wollastonits als eines Contaktminerals uns nicht entgegen. Ein Somma-Auswürfling indefs, welchen Dr. Krantz vor einiger Zeit mit einer gröfseren vesuvischen Sammlung erhielt, zeigt den Wollastonit in einer Weise mit dem Kalk verbunden, dafs an einer Umänderung des kohlensauren in kieselsauren Kalk kaum gezweifelt werden kann. Das in Rede stehende Stück, von welchem die umstehende Figur eine Vorstellung geben wird, ist 11 Centim lang ($a\,b$), 8 Centim. breit, $5\frac{1}{2}$ Centim. dick ($a\,c$) und stellt sich als Bruchstück eines linsenförmigen

1) Diese Mittheilung wurde bereits der K. Bair. Akademie durch die Güte des Hrn. v. Kobell vorgelegt.

Sphäroids dar. Der in unserer Figur durch eine radiale Streifung bezeichnete Theil des Stücks besteht aus Wollastonit, dessen krystallinisch-blättrige Strahlen sämmtlich normal zur peripherischen Fläche stehen. Diese Wollastonitschale, deren Dicke 25^{mm}, stöfst sich scharf ab gegen den andern ursprünglich innern Theil des Stücks. Dafs ursprünglich auch die in unserer Zeichnung linke Seite des Auswürflings von einer gleichartigen Wollastonitmasse bedeckt war, wird durch verschiedene Wahrnehmungen fast unzweifelhaft. Diese linksseitige Oberfläche besitzt nämlich vollkommen das Ansehen solcher Stellen der rechten Hälfte, an welchen von der innern Masse die äufsere Wollastonitschale sich abgelöst hat. Die linke Hälfte unseres Auswürflings besteht wesentlich aus weifsem, dichtem Kalkstein, welchem indefs in einer nach Innen nicht scharf begrenzten Zone zunächst der Wollastonitschale viele kleine krystallinische Fasern von Wollastonit beigemengt sind. Dieser mit Wollastonit gemengte Kalk bildet eine zusammenhängende Zone auch auf der linken Seite des Stücks und vollendet so den Beweis, dafs auch hier ehemals die Kieselkalkschale vorhanden war. Die angedeuteten Verhältnisse werden durch Betrachtung der Figur vollkommen verständlich seyn. Dafs unser Stück bereits in der Weise fragmentarisch, wie es jetzt vor uns liegt, vom Sommatuffe umschlossen wurde, wird dadurch bewiesen, dafs nicht nur auf der peripherischen Seite *ab*, sondern auch auf dem Querbruche *ac*, sowie auf der von der Wollastonitschale entblöfsten Fläche *bc* die Reste des Tuffs noch fest aufgebacken vorhanden sind, nämlich kleine Stücke von Bimstein, von körnigem Kalk, sowie kleine



Schlacken, Bruchstücke von Augit- und Olivinkrystallen, Glimmerblättchen etc. Zwischen den krystallinischen Fasern des Wollastonits findet sich (wie das bei Benetzen mit Säuren entstehende Brausen mit Säuren beweist) Kalkspath, dem Auge unsichtbar, eingelagert. Nachdem die strahlige Wollastonitmasse durch Behandlung mit Essigsäure von eingemengtem kohlensaurem Kalk befreit, ergab die Analyse:

Spec. Gew. = 2,853 (bei 16° C.).

Kieselsäure	51,31	Ox. = 27,365
Thonerde	1,37	0,639
Kalk	45,66	13,044
Magnesia	0,73	0,291
Glühverlust	0,75	
	99,82.	

Die Analyse entspricht demnach in befriedigender Weise der Formel CaO, SiO_2 (oder $CaSiO_3$), welche folgende Mischung erheischt: Kieselsäure 51,72. Kalk 48,28.

Es blieb nun noch auszumitteln, ob durch die chemische Analyse eine Verschiedenheit nachgewiesen werden konnte zwischen dem dichten Kern der Kalkmasse und jener, der Wollastonitschale anliegenden Zone, welche sich schon durch die Lupe als zum grofsen Theile aus krystallinischen Fasern und Schuppen bestehend erkennen liefs. Zu dem Zwecke wurden sowohl von der äufsern als auch von der innern Kalkmasse Proben gepulvert und etwa fünf Minuten mit concentrirter Essigsäure erhitzt, um so den kohlensauren Kalk in Lösung zu bringen, während der in Essigsäure unlösliche Wollastonit zurückbleiben mufste. So ergab sich, dafs von der peripherischen Masse 41,51 Proc. gelöst wurden, demnach derselben 58,49 Proc. Wollastonit beigemengt war; während von der centralen Masse 74,67 Proc. in Lösung traten, und 25,33 Proc. Wollastonit ungelöst zurückblieb.

Diese Thatsachen erheben es über jeden Zweifel, dafs die Umwandlung des kohlensauren in kieselsauren Kalk von der Peripherie des Auswürflings gegen sein Inneres hin vorschritt. Ja es lassen sich die angedeuteten Erscheinungen kaum anders erklären, als durch die Annahme, dafs die Kie-

selsäure bei der vulkanischen Metamorphose in das Kalksphäroid eindrang. Wie in der Granitnähe Körner und Krystalle von Wollastonit sich im Kalksteine ausscheiden, so erscheint dasselbe Mineral auch hier, wo dichter Kalkstein der Einwirkung des Vulkanismus ausgesetzt war.

55. Ueber Allophan von Debra bei Limburg in Nassau.

Durch Hrn. Grubendirektor Heimann erhielt unsere Universitätssammlung vor Kurzem ein hyalithähnliches, stalaktitisches Gebilde von 8 Centim. Länge und etwa 4 Centim. Dicke, welches, da es durch seine geringe Härte (gleich Flufsspath) die Zugehörigkeit zum Opal oder Hyalith ausschlofs, eine nähere Bestimmung und Analyse erheischte, welche zu dem Ergebnifs führten, dafs hier ein neues Vorkommen von Allophan, und gewifs das ausgezeichnetste dieses immerhin seltenen Minerals vorliege. — Unser Allophan ist vollkommen wasserhell und durchsichtig; starker Glasglanz zum Fettglanz neigend, muschliger Bruch, sehr leicht zerbrechlich. Die Masse besteht aus einem Hauptstalaktiten, an welchen sich mehrere kleinere anschliefsen, deren Dicke 5 bis 10^{mm} beträgt. Die Oberfläche zeigt eine etwa ½ bis 1^{mm} dicke, theils weifse, theils gelbliche Zersetzungsrinde. Da vielleicht niemals eine ähnliche Allophanmasse vorgekommen ist, so unternahm ich mit grofser Spannung zunächst eine qualitative Untersuchung, welche Wasser, Kieselsäure, Thonerde und eine kleine Menge Kalk als Bestandtheile zeigte. Die Analyse der geglühten Substanz ergab:

Kieselsäure	37,28
Thonerde	59,76
Kalk	3,05
	100,09.

also sehr nahe der Mischung Al_2O_3, SiO_2 nebst einer kleinen Menge $2CaO$, SiO_2 entsprechend. Der Wassergehalt wurde aus dem Glühverlust = 36,86 Proc. bestimmt. Es ist dies der gesammte Gewichtsverlust, welchen das bei 25° C. getrocknete Mineral über dem Gebläse erleidet. Daraus ergiebt sich die Mischung des bei 25° C. getrockneten Allophan's, wie folgt:

Kieselsäure	23,53	Ox. = 12,549
Thonerde	37,73	17,617
Kalk	1,92	0,548
Wasser	36,86	32,764
	100,04.	

Betrachten wir den kieselsauren Kalk als nicht wesentlich für die Allophan-Mischung, so entspricht unser Vorkommen sehr nahe der Formel $Al_2 O_3$, $Si O_2 + 5 H_2 O$ (oder $Al_2 Si O_8 + 5 H_2 O$), welche verlangt: Kieselsäure 23,73; Thonerde 40,67; Wasser 35,60. Der Wassergehalt ist in verschiedener Art an das Silicat gebunden, wie man aus den verschiedenen Temperaturen schliefsen kann, bei welchen das Wasser frei wird. Etwa die Hälfte desselben entweicht, wenn das Mineral anhaltend bei 100° erhitzt wird. Von dem noch bleibenden Wasser kann wiederum fast die Hälfte durch lang andauerndes Erhitzen bei 200 bis 220° verjagt werden, während der Rest erst durch Glühen und zwar vollständig und schnell auch nur durch die Gebläselampe fortgeht. Es resultirt dies aus folgender Versuchsreihe. Es verloren 100 Gew.-Th. Allophan bei 25° C. getrocknet nach dreistündiger Erhitzung bei 100° C. = 18,97 Proc. Nach einer $1\frac{1}{2}$ stündigen weitern Erwärmung bei gleicher Temperatur blieb das Gewicht constant. Es wurde nun die Hitze gesteigert auf 150°, nach $1\frac{1}{2}$ Stunde betrug der Verlust 4,24 Proc.; ferner $1\frac{1}{2}$ St. bei 170°, Verlust = 2,17; 2 St. bei 200°, Verlust = 1,14; 3 St. bei 220°, Verlust 0,66 Proc. Demnach Gesammtverlust zwischen 100° und 220° = 8,21, welcher bei längerer Erhitzung wohl noch etwas gröfser würde ausgefallen seyn. Nun wurde die Substanz geglüht, wobei sie knisternd zu Pulver zerfällt und 9,92 Proc. verliert. — Während bei diesem Versuche der Verlust zwischen 100° und der Glühhitze 18,13 Proc. betrug, wurde derselbe in einer zweiten Probe = 17,64 Proc. bestimmt. Bei einem dritten Versuche betrug der Gewichtsverlust zwischen 100° (wobei die Substanz indefs nur 2 St. gehalten worden war) und der Glühhitze 20,24 Proc. Das spec. Gew. des Dehrner Allophans in seinem natürlichen Zustande bestimmte ich

= 2,079 (bei 21° C.). Diese Bestimmung ist nicht ohne Schwierigkeit, da die Mineralstückchen im Wasser zerfallen und nur schwierig zur vollständigen Benetzung zu bringen sind; auch die spätere Bestimmung des absoluten Gewichts wegen des bereits bei geringen Temperatur-Erhöhungen eintretenden Gewichtsverlustes seine Schwierigkeit hat. Sicherer ist das spec. Gew. des geglühten Minerals zu bestimmen = 2,466 (bei $18\frac{1}{2}$ C.). Noch ist zu bemerken, dafs Kohlensäure in unserm Allophan nicht vorhanden ist, demnach der Kalk nur an Kieselsäure gebunden seyn kann.

(Schlufs im nächsten Heft.)

IV. *Ueber die angeblichen Dunstbläschen in der Atmosphäre; von J. Kober in Dresden.*

Es ist eine Haupteigenschaft der tropfbaren Flüssigkeiten, der sie ja auch ihren Namen verdanken, dafs sie sich selbst überlassen, die Kugelform annehmen, d. h. Tropfen bilden. Wir sehen das Wasser des Regens, wie des Springbrunnens in der Luft, das Quecksilber auf Holz, Glas etc. sowie in feinster Zertheilung auf der Oberfläche, das Oel im Wasser, das Kautschuk u. a. Stoffe in der Pflanzenzelle, das Fett in der Milch usw. Kugel-, d. h. Tropfengestalt annehmen.

Um diese Tropfengestalt zu erlangen, werden sogar erhebliche Widerstände überwunden. So löst sich z. B., wie Plateau [1]) zeigt, eine künstlich dargestellte, cylindrische Wasserfläche sofort in einzelne Tropfen auf.

Man beobachtet zuweilen Blasen, deren Wand aus tropfbarer, deren Inhalt aus elastischer Flüssigkeit besteht, aber wohl nur in folgenden beiden Fällen:

1) Bei gewaltsamer Eintreibung der Luft in Flüssigkeit, die, wenn die Bläschen einige Dauer haben sollen, klebrig zäh seyn mufs. Dahin gehören die Seifenblasen, die Blasen

1) Pogg. Ann. Bd. 132, S. 654.

hinter rasch fallenden Regentropfen, im schäumend fliefsenden Wasser, im perlenden Wein und Bier.

2) Beim Aufsteigen von Luft in Flüssigkeiten, in denen dieselbe aufgelöst war oder sich erst bildet, z. B. in erwärmtem Wasser (*vor* dem Kochen), in den kohlensauren Getränken, in den gährenden Flüssigkeiten. In kochenden Flüssigkeiten vertritt der elastische Wasserdampf die Stelle des Gases; man findet aber stets, dafs diese Blasen an der Oberfläche sofort zerplatzen, aufser wenn sie durch die Klebrigkeit der Flüssigkeit daran gehindert werden.

Hier erscheinen die Gase in Kugelform offenbar in Folge des von allen Seiten gleichen Drucks der tropfbaren Flüssigkeit.

In verschiedenen Fällen kann man auch die Tropfen während, oder wenigstens kurz nach ihrer Bildung aus feinzertheilter, gasiger Materie beobachten, z. B. am sublimirten Quecksilber und Schwefel [1]), an dem Wasserbeschlag des kalten Glases, an der angehauchten Fensterscheibe etc. In all diesen Fällen erhält man unzweifelhafte Tropfen.

Der Uebergang des Wasserdampfes der Luft in tropfbar flüssiges Wassers läfst sich *a priori* wohl nur so denken, dafs einzelne Wassermolecüle einander näher kommen, als der Gaszustand erlaubt und daher ein tropfbares Aggregat, den Anfang eines Tropfens bilden. Der frei gewordene Raum wird durch andere Molecüle erfüllt, unter denen die dem Aggregate am nächsten gekommenen, gleichfalls von demselben angezogen werden und so dasselbe vergröfsern und wegen der Gleichmäfsigkeit der Anziehung eine Kugel bilden. Je mehr Molecüle vorhanden sind, d. h. je wärmer die gesättigte Luft ist, desto gröfser müssen die Dunstkörperchen werden.

Diese müssen natürlich von Anfang an, vermöge ihrer gröfseren specifischen Schwere, Neigung zum Falle zeigen, der Widerstand der Luft erlaubt aber nur ein sehr langsames Fallen, so lange die Aggregate sehr klein sind. Endlich werden sie aber doch in niedere Luftschichten gelan-

1) Waller im *Philosophical Magazine*, *XXVIII*, *p.* 100.

gen und, falls diese trockener sind, wieder verdunsten, falls sie aber verhältnifsmäfsig dampfreich sind, statt zu verdunsten, sich vergröfsern und endlich Regen bilden.

So bilden sich die fallenden Wasserkügelchen in der Luft, ganz analog den steigenden Luftkügelchen im Sodawasser.

Im aufsteigenden Luftstrome werden sie natürlich mit der Luft aufwärts steigen, in kräftigem Winde ungefähr horizontal fortziehen, in ruhiger Luft dagegen sinken. Daher regnet es bei ruhiger Luft leichter, als wenn der Wind weht.

Es kann gegenwärtig als ausgemacht vorausgesetzt werden, dafs alle Dunstkörperchen der Atmosphäre sich aus elastischem Wasserdampfe bilden, der in kühlerer Luft in tropfbaren Zustand übergeht. Die Ursache der Abkühlung kann eine Zufuhr kälterer Luft oder Wärmestrahlung oder Luftverdünnung oder Ableitung der Wärme durch kühlere Gegenstände seyn; im letzten Falle dürften sich jedoch schwerlich freischwebende Dunstkörperchen bilden.

Nehmen wir im Verfolge der ersten der genannten Ursachen, die wohl am häufigsten die Dunstbildung veranlafst, der Einfachheit wegen zuerst an, eine kältere untere Luftschicht berühre mit *ebener* Begrenzungsfläche eine obere wärmere, deren Thaupunkt über der Temperatur der unteren Schicht liege, so werden die Wassermolecüle, die durch die Gränzebene herabdringen, sich zu tropfbarem Wasser vereinigen müssen; sie könnten nun entweder einzelne Tröpfchen (die oben erwähnten Aggregate) bilden oder ein ebenes horizontales Wasserhäutchen, das sich aber sofort, wie aus dem oben angeführten Plateau'schen Versuche zu schliefsen ist, in einzelne Tröpfchen auflösen müfste. Wir sehen in der That die Auflösung von Wasserhäutchen im Grofsen an Springbrunnen oder Gartenspritzen, an denen durch künstliche Vorrichtungen der Wasserstrahl gezwungen war, sich in eine Fläche auszubreiten. Nehmen wir dagegen an, dafs die ungleichen Luftschichten unregelmäfsig durch einander wirbeln, so werden sich an den Gränzflächen cylin-

drische, konische oder unregelmäfsige Tröpfchenschichten oder Wasserhäutchen bilden, welche letztere aber schon im Entstehen sich in Tröpfchen auflösen müssen.

Diefs gilt sowohl von Luftströmen im Grofsen, als auch von dem beschränkten über heifsem Wasser aufsteigenden Strome.

Wenn die Ursache der Abkühlung Wärmeausstrahlung ist, so kann die Tröpfchenbildung in völlig ruhiger Luft vor sich gehen. Dann werden aber wegen der Gleichmäfsigkeit der Abkühlung innerhalb der ganzen Luftmasse die Verdichtungsmittelpunkte zahlreicher und daher die gebildeten Dunstkörperchen kleiner seyn. Es wird Nebel entstehen. Ich setze hier voraus [1]), dafs die Luft ebenso wie andere Körper Wärme ausstrahle, sowohl nach dem Weltraume, als nach kühleren Luftschichten oder dem kühleren Erdboden.

Wenn warme feuchte Luft an kalten Berggipfeln vorbeizieht, entstehen in Folge der Wärmeaustrahlung die Nebel oder Wolken, die an den Berggipfeln zu haften scheinen; weil hier die Temperaturunterschiede bedeutender sind, so geht die Dunstbildung rascher und kräftiger vor sich, die Tröpfchen werden gröfser und erscheinen dem Reisenden als wirklicher Regen, dem Thalbewohner dagegen als Wolke.

Die durch erkältende Luftverdünnung entstehenden Nebel, wie man sie unter dem Recipienten der Luftpumpe beobachtet, dürften in der freien Natur eine untergeordnete Rolle spielen; indessen haben sie wohl ihren Antheil an den über dem heifsen aufsteigenden Luftstrome in der Region der Windstillen entstandenen Wolken, sowie in den Gränzschichten rasch aneinander vorbeiziehender Luftströme.

Wenn nach E. E. Schmid [2]) Hagel und Schlossen in den kleinen Wirbelstürmen, Wind- und Wasserhosen gebildet werden, so ist nichts einfacher, als durch solche Wirbel sämmtliche Hagelwetter zu erklären. Wenn die Gegen-

1) Wells, über den Thau.

2) Lehrbuch der Meteorologie, Leipzig 1860, §. 540 u. 541.

sätze neben oder übereinander vorbeiziehender Luftströme sehr schroff sind, so ist die Bildung solcher Wirbel, die sich *auch aufwärts* bewegen können, mit horizontaler, verticaler oder beliebig geneigter Axe sehr wahrscheinlich. Die Tropfen oder Graupelkörner werden rasch im Kreise herumgeschleudert, ebenso wie die beigemengten Rufs- und Staubkörner [1]). Die rasche Wirbelbewegung und die starke Luftverdünnung in der Axe der Wirbel [2]) erklären die nöthige Kälte, die längere Dauer dieser Bewegung, zumal wenn der Wirbel aufwärts fortschreitet, die Zusammenkittung der Körner, die dann beim endlichen Fall noch gröfser werden. Auch dafs ein Hagelfall sich nur über einen schmalen Streifen erstreckt, erklärt sich bequem durch den Vergleich mit der auf die Erdoberfläche fortschreitenden Staub- oder Windhose.

Wenn sonach die Entstehung von Wassertröpfchen in der Atmosphäre wohl erklärlich ist, so ist die von Dunstbläschen höchst unwahrscheinlich, ja geradezu undenkbar. Die Gründe, die die Physiker zum Glauben an letztere bewogen haben, verdienen daher um so sorgfältigere Prüfung, weil eine so unwahrscheinliche Annahme nur durch zwingende Gründe aufrecht erhalten werden kann.

Die Idee kugeliger Bläschen, die aus Luft (oder Feuer) mit einem dünnen Wasserhäutchen bestehen, ist von Halley und Leibnitz ausgegangen.

Halley [3]) denkt sich die Entstehung so, dafs die Luft, die jedem Wassertheilchen innewohnt, da ja bekanntlich (wie die Erfahrung unter der Luftpumpe zeigt) das Wasser Luft enthält, aus mehreren sich vereinigenden Wassertheilchen zusammenfliefst und durch die (Condensations-) Wärme so ausgedehnt wird, »*ut tota bulla sit specifice levior aëre*

1) Waller, *Philosophical Magazine XXIX, p.* 105.

2) In der Havanna wurden während des Wirbelsturmes die Fensterscheiben durch den stärkeren, nicht schnell genug ausgeglichenen Druck der Zimmerluft nach aufsen zersprengt.

3) *Physica* p, 135 u. 148. (In Kämtz, Meteorologie I, 365 sind irrthümlich die Aufsätze Halley's in den *Philosophical Transactions*, XVI, 368 u. XVIII, 183 citirt).

externo«. — Aber erstens enthält das Wasser nicht so viel Luft, wie hier nöthig wäre, zweitens ist die Condensationswärme nicht grofs genug, um diese Luft so stark zu verdünnen, und drittens glaubt man in der neueren Zeit bewiesen zu haben [1]), dafs die Luft aus dem Bläschen bald ausgepreſst werden müſste.

Anders ist die Ansicht von Albert Linnemann, der die Substanz der Dunstkörperchen für löcherig und höhlenreich erklärt.

Leibnitz, bei dem überhaupt die Blasen eine grofse Rolle spielen, äufsert sich folgendermafsen [2]): »*Principio ex fluidi aestuatione et fusione per lucem seu calorem ortae sunt bullae innumerabiles ... Nam quoties subtilia perrumpere per densa conantur, formantur densa in cavas quasdam bullas ... Idem ex officinis vitrariis constat ... Hae jam bullae sunt semina rerum ... Tota aqua innumerabilium bullarum congeries, aër nil nisi aqua subtilis est.*« Es ist wohl nicht nöthig, über diese philosophische Auffassung ein Wort zu verlieren.

Seit Leibnitz haben sich die Physiker gewöhnt, die Dunstbläschen mit den Seifenblasen oder den aus heifsen oder übersättigten Flüssigkeiten aufsteigenden Blasen zu vergleichen, ohne nur auf die Frage einzugehen, wie solche Bläschen in der Atmosphäre entstehen können. Man findet blofs hin und wieder [3]) die Redensart, dafs das Wasser sich, wie am kalten Glase, an erkaltete Lufttheilchen niederschlage und dieselben umhülle. Ich kann mir keine Vorstellung machen, wie sich ein tropfbarer Körper an einem luftförmigen soll niederschlagen können; es ist wohl z. B. klar, dafs Staub an einem Wasser- oder Quecksilbertropfen ankleben kann, aber nicht an Luftkügelchen, die innerhalb der elastisch-flüssigen Luft nicht existiren und nur unter dem Drucke einer tropfbaren Flüssigkeit entstehen können. Und ist es

1) Reuben Phillips im *Philosophical Magazine*, Ser. IV. Vol. V. p. 28.

2) *Physica generalis*, 11—13.

3) Z. B. Berger in Pogg. Ann. 118, p. 466.

denkbar, dafs so äufserst kleine kalte Lufttheilchen sich isolirt in grofser Zahl in die wärmere Luft herabsenken, zumal in Kugelgestalt, so dafs an ihnen niedergeschlagener Wasserdampf die Nebelbläschen bilden könnte? Trotz der schlechten Wärmeleitung könnten so kleine Lufttheilchen nicht eine so niedrige Temperatur behalten, dafs sich an ihnen genug Wasser niederschlüge, um sie zur Kugelgestalt zu zwingen, zumal da durch die Condensation des Wasserdampfes Wärme erzeugt wird.

Der Niederschlag des Wassers an einem Körper läfst sich überhaupt nur durch die Anziehung (Adhäsion etc.) erklären, die nur denkbar ist, wenn eine gröfsere Zahl Molecüle eng vereinigt sind und gemeinschaftlich wirken. Die weit entfernten, auseinander strebenden Molecüle eines Gases können eine solche Anziehung nimmermehr ausüben, zumal da die Anziehung nach allen Seiten in gleicher Stärke geschehen müfste.

Nun wollen wir die Beweise prüfen, die man zur Begründung der Bläschentheorie vorgebracht hat.

Die erste Frage ist, ob Jemand diese Bläschen gesehen habe. Diefs haben versucht Wolff, Kratzenstein, Saussure und Waller, sowie einige Andere, die nur die Versuche der genannten Physiker wiederholten.

Wolff[1]) beobachtet durch das Mikroskop den Dampf des kochenden Wassers im Sonnenstrahle im dunklen Zimmer und auf einer Tasse mit schwarzem heifsem Kaffee in der Sonne: »So wird man sehen, dafs die Dünste rund sind und weifs aussehen. Es ist aber aus dem Jäschte des braunen Bieres bekannt, dafs er dadurch weifs aussieht, weil er aus kleinen Bläschen besteht.« Man sieht, auf was für fehlerhafte Ansichten sich die Annahme der Bläschenform stützte.

Kratzenstein und Saussure wiederholen diese Versuche, und namentlich Saussure behauptet, dafs aus dem heifsen Kaffee Bläschen aufsteigen und theils in die Luft

1) Nützliche Versuche etc. von Christian Wolffen. Halle 1738 (1. Aufl. 1722). II. Theil, §. 84.

gehen, theils auf die Oberfläche fallen und sich mit anderen zu dem unzweifelhaft aus Bläschen bestehenden Schaume vereinigen. Auf verkühlendem, gut gekochtem, von Luft und luftbildenden Stoffen (auch von Zucker) freiem Kaffee habe ich nie einen Schaum erhalten. Die beobachteten Bläschen sind wahrscheinlich so zu erklären, dafs Luft- oder Dampfbläschen aus der Tiefe der Flüssigkeit mit solcher Kraft aufsteigen, dafs sie, wie im frischen Sodawasser, sich an der Oberfläche loszureifsen und in die Luft zu erheben vermochten. Cornelius[1]) bemerkt über die Dunstkörperchen, die dem schwarzen Kaffee entströmen: »Man sieht mit freiem Auge gröfsere und kleinere einzeln schwebende Bläschen, die zum Theil ein buntes Farbenspiel gewähren, während andere als weifsliche Kügelchen erscheinen.« Dafs aufser etwa in den heifsen oder stark gashaltigen Quellen, in der Natur etwas Aehnliches vorkommen könne, wird wohl Niemand behaupten wollen.

Saussure[2]) hat die Nebel auf den Alpen mit dem Mikroskope vor einer dunklen Schildpattfläche beobachtet. Er sagt darüber: »Ist die Wolke dick, so darf ich nicht lange warten, ich sehe die runden und *weifsen* Theilchen vorbeifahren, einige so schnell wie der Blitz, andere langsamer, einige rollen über die Schildpattfläche weg, andere stofsen schief an dieselbe und springen davon ab, wie ein Ball an der Mauer... Man sieht auch, wie sich kleine Wassertröpfchen auf diese Fläche setzen, die man an ihrem *schweren Gange* und ihrer *Durchsichtigkeit* leicht erkennen kann... Auch sieht man sie mit blofsem Auge in der Luft schwimmen und so leicht dahinfliegen, dafs man wohl einsieht, sie müssen inwendig leer seyn«. Aber einfache Bläschen sowohl, wie Tropfen, erscheinen in Ruhe oder langsamer Bewegung (»mit schwerem Gange«) durchsichtig und nur an den Rändern oder einzelnen spiegelnden Stellen weifs, die rasch bewegten Tropfen aber des fallenden Regens wie der Gartenspritze vor dunklem Hintergrunde nicht

1) Meteorologie, Halle 1863.
2) Hygrometrie § 206.

mehr und nicht weniger weifs als die Bläschen; daher beweist diese Beobachtung nichts. Uebrigens scheint Saussure vorauszusetzen, dafs der schwerere Körper sich langsamer bewegen müsse, als der leichtere.

Dieselbe Wahrnehmung hat, wie es scheint, Cornelius gemacht; er bemerkt noch, dafs die Nebelkörperchen (die er für Bläschen hält) sich auf der schwarzen Fläche in Form von Halbkugeln niedergeschlagen haben. Leider hat er versäumt, diese Halbkugeln, was so leicht gewesen wäre, unter dem Mikroskope verdunsten zu lassen, wobei sich herausgestellt haben würde, dafs sie nicht plötzlich verschwinden (zerplatzen), sondern kleiner und kleiner und endlich unsichtbar werden.

Läfst man die Dunstkörperchen des Kochfläschchens über eine benetzte Glasplatte streichen, auf welche dieselbe zum Theil adhäriren, so ist auf dem Wasser keine Spur von Luftbläschen zu sehen.

Waller hat unter Anwendung der Saussure'schen Methode keinen Beweis für die Bläschenform finden können und erklärt, dafs es sehr mifslich sey, aus dieser Art von Beobachtungen etwas über die Natur der Nebelkörperchen entscheiden zu wollen. Er sagt[1]) über die auf dem St. Bernhard beobachteten Nebelkörperchen; »*I have endeavoured to ascertain their vesicular structure, but have been unable to do so from direct observations. It is frequently a most difficult point in microscopic investigation, to decide upon the existence of a thin transparent membrane. It is still more so to pronounce upon the vesicular or spherular structure of globules in constant agitation; and I believe that if minute spherules and vesicles could be mixed together, we do not possess any means at present of distinguishing them*«. Etwas räthselhaft und von Clausius als Gegenbeweis ausgebeutet, ist die Bemerkung Waller's »*sometimes, when the agitation of air is slight, two of the larges globules may be seen floating towards each other, and afterwards disappear suddenly*«.

1) *Phil. Mag. Vol. XXVIII, p.* 99 (*anno* 1846).

Man darf nicht vergessen, dafs man im vorigen Jahrhundert noch nicht so scharf, wie seit Dalton's Zeiten, zwischen Dunst und elastischem Dampf unterschied und dafs die meisten Beobachter in dem Wahne befangen waren, dafs der Wasserdunst sich in Bläschenform von der Wasserfläche abhebe.

Uebrigens giebt Saussure[1]) zu, dafs der Wasserdampf der Luft unter Umständen direct Tropfen bilde[2]). Wer einmal eine Gebirgsreise gemacht hat, ist mit diesen soliden Tröpfchen hinlänglich bekannt; häufig, wenn es auf der Höhe regnet, bleiben die Thäler trocken[3]) (weil die fallenden Tropfen unterwegs verdunsten): der Regen auf der Höhe erscheint dem Thalbewohner als Wolke oder Nebel.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dafs die directe Beobachtung keinen Beweis für die Bläschenform geliefert hat.

Den zweiten und in früheren Zeiten wichtigsten Grund für die Bläschenform fand man in dem Aufsteigen der Dunstkörperchen in der Luft, indem man von der Annahme ausging, dafs die aufsteigenden Dunstkörperchen specifisch leichter als die Luft seyn müfsten.

Um diese specifische Schwere drehen sich alle Abhandlungen über die Dünste zu Ende des 17. und im 18. Jahrhundert. So sagt Erasmus Francisci[4]): »Die Dünste steigen, bis sie der Luft an Gewicht gleich werden. Die rechte Hauptursache aber, bedünkt mich, hänge von der natürlichen Wärme und Porosität oder Lockerheit ihrer Materie, nämlich der Dünste ab: Mafsen, auch Albertus Linemanus, weiland Professor Matheseos zu Königsberg, in Preufsen, sagt, weil ihre Substanz löchericht ist und viele Höhlen hat.«

Nach Halley mufs die eingeschlossene Luft so warm seyn, *ut tota bulla sit specifice levior aëre externo.*

Leibnitz[5]) äufsert darüber: die Luft in den Bläschen

1) Hygrometrie § 200.
2) Kämtz I, 396.
3) Kämtz I, 402; III, 152.
4) Der Luftkreis, Nürnberg 1680.
5) *De elevatione vaporum.*

— »*quales in liquoribus spumescentibus*« — sey leichter, weil wärmer, als die äufsere Luft.

Wolff[1]) sagt: »Ich könnte erweisen, dafs die wenige Luft in den Bläselein der Dünste so sehr ausgebreitet sey« (nämlich durch die Wärme, die das Verdunsten bewirkt), »als erfordert wird, sie von leichterer Art zu machen, dafs die ganzen Dünste leichter sind als die Luft, darinnen sie aufsteigen. Allein *da man siehet*, dafs sie in der That so leichte sind« usw. Es folgt dann die Berechnung des specifischen Gewichts der Dunstbläschen, aus welcher Rechnung Wolff und Kratzenstein folgern, dafs sie leichter, Hamberger und Desaguliers, dafs sie schwerer als die Luft seyn müssen. Die Frage ist immer, ob die Bläschen mit Luft oder mit »Feuer« erfüllt sind.

Selbst Saussure[2]) sagt noch: »Wenn es einmal erwiesen ist, dafs die Wolken aus Wasserbläschen bestehen, so ist dadurch auch dargethan, dafs diese Bläschen eigenthümlich so leicht, als die Luft und manchmal noch leichter sind.«

In entgegengesetztem Sinne äufsert sich Des Cartes[3]), dafs nämlich die Dunstkörperchen durch die Sonnenwärme ebenso seitswärts und aufwärts gestofsen werden, wie der Staub durch den Fufs, woraus sich ergiebt, dafs sie ebenso wenig leichter als die Luft zu seyn brauchen, wie die Staubkörnchen.

Auch Leibnitz[4]) kommt zu der Einsicht, dafs, wenigstens um in der Luft *schweben* zu können, die Dunstkörperchen nicht specifisch leichter zu seyn brauchen, als die Luft: »*Fieri potest, ut vapores ... in aëre suspensi maneant, eo modo quo pulvisculi in aëre sustinentur, quia aër, ut omne fluidum, aliquem habet gradum tenacitatis seu nexus partium, ut vi aliqua quantulacunque opus sit ad perrumpendum ... idem ergo bullulis guttisque admodum exiguis*

1) Nützliche Versuche II, § 84.
2) Hygrometrie § 208.
3) *Principia philosophiae, Meteora.*
4) *De elevatione vaporum.*

contingit. Sed si plures guttulae concurrunt ... et quia superficies crescunt tantum ut quadrata, pondera autem ut cubi diametrorum« .. usw.

Klarer noch bespricht die Sache Hamberger[1]). Er sagt nämlich über die Seifenblasen: »*Experientia et ratio monstrant, tales vesiculas aëre adhuc esse specifice graviores, semper enim in aëre tranquille descendunt*«. Und weiter (Sch. II), wo von den Dunstbläschen die Rede ist: »*Concedo quidem, corpus, cujus cavum igne foret repletum, crusta vero ex aqueis constaret particulis ..., fore aëre levius, ast nego, tale corpus physice generari posse.*

Auch Desanguliers[2]) schreibt der Wärme und daher gröfseren Elasticität der aus der Lunge in die Seifenblasen getriebenen Luft das Aufsteigen zu und bestreitet die Existenz von Dunstbläschen.

Am erschöpfendsten beleuchtet jedoch Georg Wolffgang Kraft[3]) die (dem Leser bereits bekannten) Gründe, die sich gegen Halley und Leibnitz geltend machen lassen.

Diese specifische Leichtigkeit der Dunstkörperchen konnte man nur so lange zur Entscheidung der Frage für wesentlich halten, als man den aufsteigenden Luftstrom nicht kannte. Es scheint, dafs nur Kratzenstein (nächst der oben citirten Bemerkung von Cartesius) von demselben eine wenngleich verworrene Vorstellung hat. Kratzenstein[4]) sagt nämlich: Die Dünste, welche vom Wasser aufsteigen, werden ... durch die über dem Wasser von der Wärme ausgebreitete und in die Höhe steigende Luft mit fortgenommen«. Dagegen heifst es in § 39: »Die Dünste werden nicht mit den aufsteigenden Feuertheilchen als durch einen Strom fortgerissen, weil die Feuertheilchen sich stets von dem wärmeren gegen den kälteren Ort, also vom heifsen Wassergefäfs *seitwärts* bewegen«.

1) *Elementa physices, Jenae* 1750 (*Ed. IV, §.* 477, *Sch. I*).
2) *Cours de physique expér., traduit de l'anglais, Paris* 1751, *T. II, X.*
3) *De vaporum et halituum generatione et elevatione. Tubingae* 1745.
4) Ueber das Aufsteigen der Dünste § 71.

Seit Saussure's Zeiten hat wohl Niemand mehr die geringere specifischere Schwere für ein nothwendiges Erfordernifs gehalten. Es ist aber wohl zu beachten, dafs Alle, die damals die Dunstkörperchen für Bläschen hielten, die geringe specifische Schwere als wesentlichste Stütze ihrer Ansicht betrachteten.

Der *dritte* und in der Neuzeit fast einzig urgirte Grund ist aus dem optischen Verhalten der Dunstkörperchen hergenommen.

Kratzenstein ist der Erste, der daraus, dafs die Dünste nicht wie die Regentropfen einen Regenbogen bilden, schliefst, dafs sie Bläschen seyn müssen. Da sie nämlich »wegen der gleichen Kraft, womit sie unter sich zusammenhängen, in der Luft eine kugelrunde Gestalt erhalten« und, weil sie keinen Regenbogen bilden, keine Tröpfchen seyn können, *so müssen sie Bläschen seyn.* Das Licht sey offenbar viel feiner, als die Dunstkörperchen, daher sey die Gröfse der Tropfen unwesentlich, es müfsten also die Dunstkügelchen ebenso wie der Regen einen Regenbogen bilden. Dem widerstreite aber die Erfahrung. Kratzenstein beruft sich auf seine Beobachtung, dafs im Sonnenstrahle im dunkeln Zimmer die Tropfen des Springbrunnens einen Regenbogen bilden, nicht aber die Dünste des kochenden Wassers.

Man mufs sich wundern, dafs Niemand untersucht hat, wie der Regenbogen durch die Gröfsenverschiedenheit der Tropfen modificirt werde, wie insbesondere der feine Wasserstaub sich in dieser Hinsicht verhalte. Solchen Wasserstaub erhält man durch den einfachen Zerstäubungsapparat, der jetzt zum Bespritzen der Zimmerpflanzen gebräuchlich ist. Derselbe liefert gleichzeitig dreierlei Tropfen, erstens einzelne grofse, deutlich als Tropfen erkennbare, zweitens kleine, die anfangs durch einander wirbeln, bald aber parallel niederfallen, und drittens ganz feine, die nur nebelartige Wolken bilden und endlich eher zu steigen, als zu fallen scheinen. In den Tröpfchen der letzten Art sieht man selbst im dunkeln Zimmer fast keine Spur eines Regenbogens; die zweite Art giebt einen Bogen (blau und orange),

der deutlich auf etwa ein Meter Entfernung sichtbar ist, weit deutlicher jedoch, wo die Tropfen parallel fallen, als da, wo sie sich unregelmäfsig bewegen, während die einzelnen grofsen Tropfen mitten in dem matten Bogen der kleineren in lebhafter Farbe aufleuchten. Wie soll man hiernach in den offenbar noch viel kleineren Tröpfchen, die sich aus dem Dampfe des Kochfläschchens bilden, einen Regenbogen sehen? Dafs auch die feinsten Tröpfchen des Wasserstaubes bedeutend gröfser sind, als die in der Luft sich bildenden Dunstkörperchen, sieht man sofort unterm Mikroskop, wenn man die genannten Tröpfchen auf ein Glasplättchen fallen läfst und zur Vergleichung auf dasselbe haucht.

Bravais[1]) geht zur Erklärung des »weifsen Regenbogens« »mit allen Meteorologen« von der Annahme aus, dafs das flüssige Wasser in der Atmosphäre in zwei Zuständen existire, nämlich in Bläschen mit sehr dünnen Wänden und in vollen Kügelchen. »Es ist nämlich[2]) unzweifelhaft, dafs die nicht hohen Wolken, die Cumuli.... Wasser im Bläschenzustand enthalten. Denn diese Wolken geben niemals zu einem Regenbogen Anlafs, und überdiefs, wenn sie vor der Sonnenscheibe vorübergehen, schwächen sie allmählich deren Licht und löschen es endlich ganz aus, ohne die Schärfe ihres Umrisses zu verletzen; *diefs könnte nicht mit vollen Tropfen geschehen,* weil sie die Sonnenstrahlen zerstreuen würden«. — Leider spricht sich Bravais nicht über die Natur der übrigen Wolken aus; auf Seite 565 sagt er selbst über den Regenbogen, den Kämtz[3]) am 9. Sept. 1833 in einer »Wolke« sah, mit einem Halbmesser von ungefähr 41 Grad, »nach innen schwach blau, nach aufsen röthlich« (also ähnlich dem oben beschriebenen Bogen im zerstäubten Wasser): »Dieser Umstand, sowie die scheinbare Gröfse des Durchmessers, setzen diesen Bogen in die Kategorie der gewöhnlichen Regenbogen«. Danach

1) Pogg. Ann., Ergänzungsbd. II (73) S. 562.
2) Daselbst S. 568.
3) Meteorologie III, S. 109.

müfste doch diese Wolke (so wie der Nebel Scoresby's am 23. Juli 1821) aus wirklichen Tropfen bestanden haben. Dasselbe sagt Bravais von den farbigen Bogen, die Scoresby 1817 und 1820 »auf einer sehr niedrigen Wolke« gesehen hat.

Wenn nun, nach Bravais Ansicht, gewisse Wolkenarten aus vollen Tropfen bestehen, so müfsten doch diese immer, auch auf gröfsere Entfernungen, den Regenbogen zeigen, was bekanntlich nicht geschieht.

Die übrigen Beobachtungen des weifsen Regenbogens, die Bravais aufführt, stimmen darin überein, dafs der Bogen einen etwas kleineren Durchmesser zeigt, als der gewöhnliche Regenbogen (was Kämtz der Schwierigkeit der Messung zuschreibt), und dafs sie nur »auf niedrigen Nebeln«, »kurz nach Sonnenaufgang« und zwar in *sehr geringer Entfernung* beobachtet wurden. Hier liegt der Gedanke nahe, dafs man das Phänomen nur deshalb so selten sieht, weil selten ein Beobachter so nahe an eine Wolke oder einen *scharf begränzten Nebel* herankommt, in gröfserer Entfernung aber die ganze Erscheinung wegen allzugrofser Lichtschwäche oder Zerstreuung verschwindet.

Dafs der Bogen weifs oder gelblich erscheint, statt wie in den Tröpfchen des Wasserstaubes blau und orange, kann sich auch daraus erklären, dafs das gelbrothe Licht der aufgehenden Sonne zu wenig blaue Strahlen enthält. Denn bei niedrigem Stande der Sonne verschwindet das Blau fast ganz auch im gewöhnlichen Regenbogen[1]).

Da der weifse Regenbogen *immer*[2]) von der sogenannten Glorie (Gegensonne, Brockengespenst) begleitet ist, so liegt auf der Hand, dafs beide dieselbe Ursache haben. Nun sieht man aber diese Glorie eben auch häufig auf dem Thaue des Grases usw., der doch offenbar aus Tropfen besteht[3]).

Bravais spricht (S. 567) die Ansicht aus, die auch von

1) Kämtz III, 158.
2) Bravais in Pogg. Ann. Ergänzungsbd. II (37) S. 563.
3) Kämtz III, 105.

Clausius [1]) adoptirt wird, dafs, wenn der Nebel aus Tröpfchen bestände, die gröfsere Zahl derselben, *bei hinreichender Dicke der Nebelschicht*, die Kleinheit der Tropfen ausgleichen müsse. — Aber der Regenbogen erscheint uns in vollem Glanze, auch mit dem Nebenbogen, selbst wenn wir durch ihn hindurch und unter ihm terrestrische Gegenstände deutlich erkennen, ja selbst der blaue Himmel ist neben und unter dem Regenbogen bisweilen (z. B. am 14. Juni 1871) so klar zu sehen, dafs man kaum glauben möchte, dafs die Luft fallende Tropfen enthalte, und dennoch zeigt der Bogen die Farben in lebhaftestem Glanze. Die farbigen Strahlen, die von weiter rückwärts befindlichen Tropfen ausgehen, können demnach die Erscheinung nicht wesentlich verstärken.

Da selbstverständlicher Weise das Licht unterwegs geschwächt wird und daher die von Tropfen ausgehenden Lichtstrahlen nicht auf jede Entfernung unserm Auge sichtbar bleiben können, ebensowenig wie das Licht sehr entfernter Sterne, so giebt es eine Gränze, über die hinaus wir keinen Regenbogen mehr wahrnehmen. Diese Gränze ist von der Gröfse der Tropfen abhängig: je kleiner die Tropfen, desto eher wird der Bogen unsichtbar und zwar in rasch wachsender Progression; der in künstlich feinzerstäubtem Wasser entstandene Bogen ist nur auf wenige Schritte sichtbar, der farbige Bogen, den Kämtz u. A. »in dichten Nebeln« beobachteten, war höchsten 80 Meter entfernt. (Ich möchte daraus folgern, dafs die Tropfen dieses Nebels gröfser waren, als die des künstlich zerstäubten Wassers). Den gewöhnlichen Regenbogen sehen wir auf Entfernung von 1000 bis 1600 Meter. Nach Bravais Ansicht müfsten wir ihn aber in jeder beliebigen, auch meilenweiten Entfernung wahrnehmen können.

Die farbigen Strahlen, die aus dem Innern einer Wolke oder eines Nebels kommen, werden theils bei ihrem doppelten Durchgange durch den Nebel zerstreut und liefern

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 547.

daher weifses Licht, theils machen sie wegen zu grofser Entfernung gar keinen Lichteindruck.

Auch der Schall ist nicht auf jede Entfernung hörbar und zahlreiche schwache Töne nicht so weit, wie ein einziger starker. Man hört von einer entfernten Musik ein wirres Geräusch oder einzelne Posaunentöne.

Ich bin überzeugt, dafs auch die Bewegung der Tropfen auf den Regenbogen Einfluſs übt. Unregelmäfsig durcheinander wirbelnde Tröpfchen geben einen matteren Bogen, als dieselben Tröpfchen, wenn sie parallel niederfallen. Einige andere Umstände, die die Bildung des Regenbogens in Wolken und Nebeln erschweren, sollen später besprochen werden.

Der andere von Bravais angeführte Grund gegen die Solidität der Dunstkörperchen ist durch Brücke wiederlegt worden.

Brücke[1]) tröpfelte nämlich eine weingeistige Lösung von Mastix in Wasser, das heftig umgeschüttelt wurde. Dadurch entsteht eine trübe Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte himmelblau erscheint. »Sieht man durch eine Schicht (dieser Flüssigkeit) hindurch, so erblickt man alle beleuchteten Gegenstände *vollkommen deutlich und scharf begränzt*, nur schwach gelblich gefärbt. Sieht man durch ein solches Medium nach einer Flamme und macht die Schicht immer dicker oder das Medium durch Hinzufügen von mehr Mastixlösung trüber, so erscheint die Flamme immer röther und verliert immer mehr an ihrer Lichtintensität, aber sie erscheint noch immer *vollkommen scharf begränzt*, so dafs man sehr deutlich wahrnehmen kann, wie zuletzt die lichtärmeren Theile der Flamme ganz verschwinden und nur diejenigen noch sichtbar bleiben, welche rothe und orangefarbene Strahlen in gröfserer Menge enthalten«. Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dafs die im Wasser schwebenden Tröpfchen äufserst klein, selbst bei den stärksten Vergröfserungen meist kaum sichtbar sind.

Es ergiebt sich daraus, dafs die Umrisse der Gestirne

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 382.

nicht merklich gestört werden, wenn nur die Tröpfchen klein genug sind. Je gröfser die Tröpfchen, desto deutlicher wird die Störung: die »Mastixmilch«; die aus weit gröfseren Kügelchen besteht, zeigte die Farben weit schwächer und die Umrisse der Körper minder deutlicher. (Es gilt, so viel ich weifs, als ausgemacht, dafs z. B. das persische Hochland mit seiner dunstarmen Atmosphäre zu astronomischen Beobachtungen sich besser eignet, als unsere Gegend selbst beim klarsten Himmel).

Bravais macht zur Erklärung des weifsen Regenbogens die Hypothese, dafs die Wände der Dunstbläschen sich mehr und mehr verdicken; so würde der Bogen durch Brechung und Spiegelung in den dicken Wänden gebildet. Auf diese Hypothese gründet er eine Rechnung, durch welche er die Erscheinung erklärt. Natürlich gewinnt dadurch die Hypothese keine Sicherheit, sondern nur Möglichkeit, und bedarf zu ihrer Bestätigung noch anderer Beweismittel, die aber vollständig fehlen. Man denkt bei solchen Rechnungen unwillkürlich an die Newton'schen Arbeiten über das Licht, die auch die wirklichen Erscheinungen meistentheils erklärten und doch auf einer völlig falschen Hypothese beruhten.

Gegen Potter[1]), der den weifsen Bogen aus der Kleinheit der Tröpfchen erklärt, bemerkt Bravais, »dafs diese Ansicht den schwachen Glanz des weifsen Bogens nicht erklärt«, wohl mit Unrecht, da die Intensität mit der Gröfse der Tropfen zunimmt. (Gleichwohl scheint auch Potter's Ansicht nicht die richtige zu seyn): Nach Bravais »bleibt nur noch durch Erfahrung zu beweisen, dafs volle Tropfen, wie klein auch ihr Durchmesser seyn möge, nicht solche weifse Bogen erzeugen können.« Der Mondregenbogen erscheint nach Kämtz[2]) meist nur weifs oder gelb, obwohl er in vollen Tropfen entsteht.

Einen sehr gewichtigen Einwand gegen die Tropfenform der feinsten Dunstkörperchen erhebt Clausius[3]). Er be-

1) *Cambridge Transactions VI.*
2) Meteorologie III. 152.
3) Pogg. Ann. 76, 161.

weist nämlich, dafs, vorausgesetzt, dafs der Verlust, den das directe Sonnenlicht nach Bouguer und Lambert beim Durchgange durch die Atmosphäre erleidet, der Brechung und Zerstreuung durch solide Kugeln zuzuschreiben sey, das Licht der Sonne und Sterne mit sehr allmälig abnehmender Stärke über eine grofse Kreisfläche ausgebreitet erscheinen müfste, so dafs man diese Gestirne nie mit scharfen Rändern begrenzt sehen würde. Selbst wenn nur die Hälfte jenes Lichtverlustes der Reflexion etc. an Wasserkügelchen zugeschrieben werde, müfsten uns die Gestirne ganz auffallend, undeutlich begrenzt erscheinen. Clausius nimmt daher zur Erklärung des reflectirten Lichts des blauen Himmels zartwandige Bläschen an, aus denen er dann auch die blaue Farbe des heiteren Himmels, sowie die rothe der Morgen- und Abendröthe erklärt.

Er weist zugleich nach, dafs die Reflexion nicht von festen Körpern, noch von solchen herrühren kann, deren Brechungsverhältnifs nahezu Eins ist, als Sauerstoff und Stickstoff.

Die verdienstvolle Arbeit scheint mir aber von einer irrthümlichen Voraussetzung auszugehen, nämlich von der dafs der Lichtverlust in der Atmosphäre ganz (oder wenigstens zur Hälfte) von der Reflexion und Zerstreuung herrühren müsse. Sie *anerkennt keine Absorption*. Wir verstehen aber unter Absorption die Schwächung des Lichts, die in der Luft vor sich geht, ganz unabhängig von den festen oder tropfbaren Körperchen: die sich in derselben befinden. Dafs eine solche Absorption existirt, unterliegt keinem Zweifel. Ohne dieselbe würde ein farbiges Gas eine Unmöglichkeit seyn, da doch die Farbe des Chlorgases nur durch Absorption farbiger Lichtstrahlen erklärlich ist [1]). Der Umstand, dafs verschiedene Körper die strahlende Wärme (schwächer oder) stärker durchlassen, als das Licht, zeigt uns gleichfalls, dafs das Licht auch ohne Reflexion etc. geschwächt wird. Auch im Weltraume findet eine Lichtabsorption statt, da nach Olbers und Struve die Licht-

1) Vergl. Morren in Pogg. Ann. Bd. 137, S. 165.

eindrücke von den kleinsten und fernsten Sternen stärker, als nach dem Quadrate der Entfernung abnehmen. Wenn man glaubt, dafs der Aether die Bewegung der Planeten und Kometen durch seinen Widerstand verzögert, so läfst sich wohl auch denken, dafs er durch seinen Trägheitswiderstand die Schwingungsamplitude der Lichtstrahlen verkleinere; man hat daher gar nicht nöthig, zu lichtschwächenden »Dunstkörperchen« des Weltraums seine Zuflucht zu nehmen.

Die Lichtabsorption durch die Atmosphäre suchten Saussure und Bouguer zu messen. Bouguer findet aus Beobachtungen der Intensität des Mondlichts in verschiedenen Zenithabständen, dafs das senkrechte Licht durch den Einfluſs der Atmosphäre auf 0,8148 seiner Intensität reducirt werde. Lambert, Leslie, Ritchie, J. Herschel und Kämtz[1]) suchten durch das Thermometer (Actinometer) die Lichtabsorption zu messen, indem sie, wie es scheint, für Licht und strahlende Wärme gleiches Verhalten voraussetzten. Fast übereinstimmend geben sie die Gröſse des Wärmeverlustes auf etwa ein Drittel an, die gesammte zur Erdoberfläche gelangende Wärme auf 0,76 bis 0,59 der an der Gränze der Atmosphäre vorhandenen[2]). Da man weifs, dafs Licht und Wärme von verschiedenen Stoffen in verschiedenem Maafse absorbirt werden, so geben alle diese Versuche keine befriedigende Grundlage, um eine Rechnung darauf zu gründen; und die von Saussure und Bouguer sind nicht genau genug.

Wenn nun auch ein Theil dieses Wärmeverlustes den festen oder tropfbaren Körpern der Atmosphäre zuzuschreiben ist, so hat man doch für die Gröſse dieses Antheils keinen hinlänglichen Anhalt. Wenn ein nur einigermaafsen beträchtlicher Theil derselben den Dunstkörperchen zufiele,

1) Meteorologie III, 1—24.

2) Auch die neueren Messungen*) von Pouillet, Quetelet und Althaus ergeben ungefähr dieselben Zahlen.

*) E. E. Schmid, Lehrbuch der Meteorologie §. 185—188.

so müfsten diese so viel Wärme aufnehmen, dafs sie ihre Tropfbarkeit nicht beibehalten können.

Ob Luft oder Wasserdampf, Licht- oder Wärmestrahlen stärker absorbiren, ist meines Wissens noch nicht ermittelt. So viel scheint aber ausgemacht, dafs Clausius mit Unrecht die Gesammtmasse des unterwegs verschwundenen Lichts auf Rechnung der Dunstkörperchen setzt.

Um zu ermitteln, welcher Antheil an der Lichtzerstörung den festen oder tropfbaren Körpern der Atmosphäre zukommt, dürfte der richtigste Weg seyn (wie aus der Arbeit von Clausius zu folgern ist), die Lichtstärke des blauen Himmels mit der der directen Sonnenstrahlen zu vergleichen.

Die Arbeit von Clausius spricht sogar gewissermaafsen *für* die Existenz solider Dunstkügelchen. Aehnlich, wie nach derselben die Sonne unserm Auge erscheinen müfste, wenn die Atmosphäre solide Tröpfchen enthielte, erscheint sie in der That hinter leichtem niedrig gehendem Gewölk oder hinter dem condensirten Wasserdampfe einer Locomotive, ja auch beim Durchgange durch den Nebel.

In Folge der überzeugenden Thatsachen, die Brücke[1]) anführt, drängt sich Clausius[2]) der Gedanke auf, ob etwa »sehr kleine Körperchen nicht mehr nach den gewöhnlichen Brechungs- und Reflexionsgesetzen wirken«. Offenbar ist kein Grund zu denken, warum in kleinen Kugeln das Licht anders gebrochen und reflectirt werden sollte, als in grofsen, aufser, wenn die Kugeln so klein werden, dafs Interferenzen eintreten. Nun meint Clausius, die Dunstkörperchen, die nach Kämtz[3]) einen Durchmesser von 0,011 bis 0,054^{mm} zeigen, seyen zu grofs, um Interferenzen zu ermöglichen; an der angeführten Stelle spricht aber Kämtz nur von denjenigen Dunstkörperchen, welche die Höfe um Sonne und Mond hervorbringen, also Verdunklung des Himmels oder Wolken erzeugen, auch die Schärfe der Umrisse der Gestirne beeinträchtigen und als Vorboten des Regens gelten.

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 382.
2) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 554.
3) Meteorologie III, 99.

Offenbar können diese Körperchen (Tröpfchen) ihre Gröfse, wie jedes Ding in der Welt, nur allmählich erlangt haben, und so leuchtet ein, dafs sie gerade am reinen blauen Himmel kleiner als in der Wolke seyn müssen. Aus den Angaben von Kämtz geht nur hervor, dafs sie jene Gröfse erreichen müssen, wenn sie sichtbare Höfe bilden sollen.

Von dem schwachen durch sehr kleine Dunstkügelchen zerstreuten Lichte in der Atmosphäre dürfte, ähnlich wie von sehr kleinen oder entfernten Sternen, nur ein sehr geringer Theil in unser Auge gelangen, der dann nicht im Stande seyn würde, die scharfen Umrisse der Gestirne merklich zu stören.

Clausius leitet ferner die Morgen- und Abendröthe her aus dem Durchgange des Lichts durch Dunstbläschen. Die unzweifelhafte Thatsache, dafs feste Körperchen dieselbe Röthung hervorbringen, dafs die Sonne hinter Staub, Höhenrauch, Scirocco usw. ebenso geröthet erscheint, wie am Morgen- und Abendhimmel, zeigt hinlänglich, dafs diese Deduction als Beweis für die Dunstbläschen nicht Stich hält. Zudem hat Lommel[1]) gezeigt, dafs sich die Röthe vollkommen durch Beugung des Lichts, also auch unter Annahme solider Tropfen erklären läfst.

Um die Entstehung der Tropfen aus den angeblichen Bläschen zu erklären, hat man nur zwei Vermuthungen. Entweder verdicken sich die Wände allmählich, wie Bravais annimmt; dann müfste aber in jedem Tropfen ein Luftbläschen bleiben, das zumal bei feinem Regen auf spiegelnder Wasserfläche nicht unbemerkt bleiben könnte. An eine Aufsaugung dieser Luft ist nicht zu denken: es wäre die äufserste Sonderbarkeit, wenn bei der unbedingten Freiheit der Luft- und Wassermolecüle in der Atmosphäre ein Wasserhäutchen erst Luft (so zu sagen) einfangen sollte, um sie dann mit Gewalt wieder auszupressen, zumal da dieſs oft, z. B. über dem aufsteigenden Luftstrome (in der Windstillenregion) und an kalten Berggipfeln in sehr kurzer Zeit geschehen müfste. Bravais selbst folgert aus seiner

1) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 109.

Hypothese, dafs dem eigentlichen Regenbogen ein weifser in hohlen Tropfen gebildeter Bogen vorausgehen müsse, den wohl Niemand gesehen hat.

Oder die Tropfen müfsten entstehen durch Vereinigung mehrerer Bläschen. Aus zusammenfliefsenden Bläschen pflegt aber kein Tropfen zu entstehen, sondern ein gröfseres Bläschen oder ein Schaum, und wenn man auch zugesteht, dafs durch raschen Zusammenstofs zwei Bläschen zugleich zerspringen und so ein Tröpfchen bilden können, so ist es doch unwahrscheinlich, dafs dieser Vorgang sich so oft wiederholte, wie es zur Bildung eines Regens nöthig wäre. Und die Bläschen, die den Tropfen vergröfsern sollen, würden sich in Bläschenform an den Tropfen anlegen und nicht sofort zerplatzen, sondern an dem fallenden Tropfen einen schaumigen Schweif bilden.

Ich glaube hiermit dargethan zu haben, dafs alle die Gründe, die man für die Bläschenform vorgebracht hat, nicht stichhaltig sind und dafs daher die Annahme der Bläschen, bei ihrer grofsen inneren Unwahrscheinlichkeit, völlig zu verwerfen ist.

Noch einen besonderen treffenden Grund gegen die Möglichkeit der Dunstbläschen entnimmt Waller[1]) dem Umstande, dafs die Dunstkörperchen die Fähigkeit besitzen, zu krystallisiren, was eine ruhige Ablagerung der Theile erfordert, die schwerlich denkbar wäre, wenn die in ihnen enthaltene Luft im Momente der Krystallisation entweichen müfste. »*It will be seen below that the globules of vapour possess the power of depositing themselves in a crystalline form, which requires a tranquil deposition of particles, such as could scarcely be deemed possible, if the air contained in each had to escape at the moment of its crystallization*«.

Ich glaube auch, man hat übersehen, dafs Blasen erfahrungsmäfsig nicht durch Verdunstung (unbegränzte Verdünnung ihrer Wände), sondern durch plötzliches Zerplatzen verschwinden, wobei die Flüssigkeit, die die Wand des

1) *Philosophical Magazine t. XXVIII, p.* 100

Bläschens bildete, nothwendig Tropfengestalt annimmt. Da nun eine Wolke in steter Auflösung und Neubildung begriffen ist, indem fortwährend Dunstkörperchen neu entstehen und vergehen, so würden, falls die Wolke aus Bläschen bestände, durch das massenhafte Zerplatzen derselben zahllose feine Tröpfchen entstehen, so dafs die Wolke an der Seite, wo sie sich auflöst, immer von einer Tröpfchenschicht umhüllt seyn müfste. In dieser Tröpfchenschicht müfste, wenn Kratzenstein's Ansicht richtig wäre, gelegentlich ein wirklicher Regenbogen entstehen, so dafs letzterer an Wolken häufig gesehen werden müfste.

Versuchen wir nun, uns über die Entstehung und Beschaffenheit der Dunstkörperchen eine Ansicht zu bilden, die an bekannte physikalische Vorgänge anschliefst und den Erscheinungen entspricht.

1) *Die Wasserdünste der Atmosphäre bestehen sämmtlich aus gröfseren oder kleineren soliden Tröpfchen.*

Wir nehmen an, dafs nicht, wie durch plötzlichen Zauber, um ein gröfseres »Luftkügelchen« eine zusammenhängende Wasserhülle sich niederschlage, sondern dafs sich anfangs einzelne wenige Wassermolecüle einander nähern und durch ihre Anziehung auf benachbarte allmählich ein Tröpfchen bilden, das natürlich anfangs und unter günstigen Verhältnissen längere Zeit so klein ist, dafs es selbst unter unsern stärksten Vergröfserungen unsichtbar bleibt. Diese Tröpfcheu entsprechen den feinsten Niederschlägen in den Brücke'schen Versuchen. Ihnen ist die blaue Farbe des Himmels zuzuschreiben[1]): je höher der Beobachtungspunkt und je trockner die Luft über demselben, je weniger sie also Dunstkügelchen enthält, desto dunkler wird der Himmel; daher erscheint derselbe in dem trocknen aufsteigenden Luftstrome des persischen Hochlands fast schwarz.

Die Bildung solcher Tröpfchen hat Waller[2]) an verschiedenen Substanzen verfolgt. »*I have endeavoured to*

1) Auch feine feste Körperchen können zu dieser blauen Farbe beitragen.
2) *Phil. Mag. t. XXVIII, p.* 100.

fix the globules of water on glas and other substances, so as to be enabled to submit them to microscopic inspection, but from their volatile nature and other causes have not succeeded. However it is easy to do so with almost any other volatile substance; and I have examined several in this way without detecting the slightest appearance of a vesicular structure. Mercury is deposited under the form of globular particles, with a metallic lustre, whose diameter is $\frac{1}{500}$ th. of a millimetre, in which I have never detected any internal cavity by the most careful examination. Flour of sulphur is found to consist of solid globules, several of which adhere together; when acted upon by a gentle solvent, their external portion is dissolved, and their remains a regular octahedron«. Bei diesen Versuchen wurde das Quecksilber in einem Gefäfse bis 90° C. erhitzt und dann der Abkühlung überlassen. Eine Glasplatte wurde in 4 Zoll, beim zweiten Versuche in 8 Zoll Höhe darüber gedeckt; beim dritten Versuche nahm Waller »*a common Daguerreotype plate*«; in allen drei Versuchen war der Erfolg derselbe.

In ähnlicher Weise wird der Wasserdampf an festen Körpern in Tröpfchen niedergeschlagen, deren allmähliges Verdunsten sich an der angehauchten Fensterscheibe mikroskopisch beobachten läfst.

Nebel und Wolken sind Gemenge aus Tröpfchen, die, was alle Beobachter bestätigen, sowohl in verschiedenen Wolken, als auch innerhalb derselben Wolke von ungleicher Gröfse sind. Die Verschiedenheit im Aussehen der Wolken rührt theils von ihrer Dichtigkeit, theils von der Gröfse der Tropfen, theils von weiter unten zu besprechenden Umständen her. Grofstropfige Wolken verwischen die Umrisse der Gestirne stärker als feintropfige. So erschienen in den Brücke'schen Versuchen durch die aus gröfseren Tropfen bestehende Mastixmilch die Umrisse merklich undeutlich, durch die feintropfige Mastixlösung völlig scharf. Um Höfe um Sonne und Mond zu bilden, müssen die Tropfen eine bestimmte Gröfse erlangt haben.

Man täuscht sich leicht über die Gröfse der Tropfen, weil sie, wie die Sonnenstäubchen, in heller Beleuchtung gröfser erscheinen als sie sind.

Wenn sich die farbigen Lichteindrücke der Tropfen im Auge zu einem Regenbogen vereinigen sollen, so ist eine gewisse Winkel- oder Bogendistanz derselben erforderlich. Grofse Regentropfen, die der Natur der Sache nach weiter von einander abstehen müssen, geben daher erst in weit gröfserer Ferne, als die einander sehr nahen Tröpfchen des Wasserstaubes, einen Bogen und dieser verschwindet zuletzt immer, wenn nur die Entfernung zu einer bestimmten Gröfse angewachsen ist.

Die Gröfsenverschiedenheit der Tropfen innerhalb einer Nebelmasse und ihre unregelmäfsige Bewegung, sowie die Interferenzen, denen die aus sehr kleinen Tropfen sehr nahe aneinander austretenden farbigen Lichtstrahlen unzweifelhaft ausgesetzt sind, verstärken die Lichtzerstreuung und erschweren die Bildung des Regenbogens.

2) *Die innerhalb der Atmosphäre schwebenden Wassertröpfchen überziehen sich mit einer mehr oder minder feinen Luftschicht*, die nach verschiedenen Zuständen der Atmosphäre verschieden seyn mag. Diese Hülle ist dem Zusammenfliefsen der Tröpfchen, sowie der Bildung des Regenbogens hinderlich.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs Platinmohr und -schwamm, klare Holzkohle usw., Gase in so grofser Menge absorbiren, dafs man kaum annehmen kann, dafs letztere ihre Gasform beibehalten. Ebenso absorbirt die Ackerkrume [1]) grofse Quantitäten von Wasserdampf, Ammoniak usw. Die neuere botanische Physiologie [2]) beweist, dafs die Pflanze ihre Nahrung nicht sowohl aus den im Wasser des Bodens gelösten, sondern aus den an den Körnchen der Ackerkrume, sey es durch Adhäsion, sey es durch che-

1) Liebig, Naturgesetze des Feldbaues 1865, S. 68 ff. Liebig, chemische Briefe (Neuere Auflage) 38, 39.

2) Julius Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen (§ 52, 52[b] mit den Abbildungen auf S. 184 bis 186).

mische Affinität verdichteten Stoffen entnehmen: bei starker (800facher) Vergrößerung beobachtet man, daſs die Haut der Wurzelfäserchen sich dicht an die Körnchen des Bodens anschmiegt. Diese Absorption der Gase (und flüssigen Stoffe) erklärt man sich, gewiſs mit Recht, so, daſs jedes Körnchen des feinzertheilten festen Körpers mit einer Gasatmosphäre sich umhüllt und dieselbe mit beträchtlicher Kraft festhält.

Es ist auſser Zweifel, daſs die in der Luft schwebenden Kohletheilchen aus der Atmosphäre Wasser absorbiren. Durch dasselbe wird der Ruſs der Schornsteine bei feuchter Luft bald zum Niederfallen gebracht. Sehr feiner Rauch erscheint blau, so lange die Rauchkörperchen trocken sind, mehr und mehr graubraun, je mehr sie Wasser aufgesogen haben; daher die alltägliche Erfahrung, daſs der Rauch aus dem feuchten Vorderrande der Cigarre graubraun erscheint, dagegen der aus dem brennenden Ende blau, welcher Unterschied selbst da deutlich sichtbar ist, wo beide durcheinander wirbeln.

Derselben Absorption ist wahrscheinlich die regenwidrige Wirkung des Höhenrauchs zuzuschreiben[1]). Die Witterung pflegt aus drei Ursachen beim Höhenrauch trocken zu seyn: 1) weil bei trockner Luft die Moore angebrannt worden, 2) weil, wenn die Luft trocken ist, der Höhenrauch länger in der Luft bleibt und sich über eine gröſsere Fläche verbreitet, also länger und von zahlreicheren Beobachtern gesehen wird, 3) weil in Folge der Wasserabsorption durch den Höhenrauch die Luft in der That trockner wird.

Dem wird auch nicht widersprochen durch den von Prestel[2]) gelieferten Nachweis, daſs häufig das Moorbrennen durch Regen und Gewitter unterbrochen wird. Der Regen muſs sogar durch den über der brennenden Fläche aufsteigenden Luftstrom begünstigt werden und daher an Ort und Stelle des Brandes relativ häufig seyn. Aber bald

1) Kämtz III, 209 bis 217.

2) Petermann's geogr. Mittheilungen 1858, S. 109.

nach seinem Entstehen durch Regen niedergeschlagener Rauch kann in entfernteren Gegenden keinen Höhenrauch bilden, letzterer wird also nur bei trockener Witterung erscheinen. — Die Aufsaugung von Wasserdampf durch den Rauch kann natürlich den Regen nur erschweren, nicht absolut verhindern.

Es scheint mir eine fehlerhafte Auffassung, dafs die Luft in die »Poren« der Körper eindringe; wenigstens an der Ackerkrume überzeugt man sich, dafs die Gasschicht um die feineren Körnchen eine Hülle, eine Atmosphäre, bildet. Sehr fein zertheilte Körper absorbiren mehr, weil sie mehr Oberfläche darbieten.

Wenn man in ein hohes Glas voll Wasser Zuckerstückchen wirft (also Zuckerwasser macht), so steigt die im Zucker enthaltene Luft in Blasen auf, welche an der Oberfläche sofort zerplatzen. Beobachtet man die Stelle, wo eine Blase zerplatzte, so zeigt sich, dafs ein zarter geschlängelter Faden von Zuckerlösung sich in das Wasser niedersenkt. Bei genauer Aufmerksamkeit bemerkt man auch, dafs ein solcher Faden jedem aufsteigenden Bläschen anhängt und nachfolgt, wie der Schweif einem Kometen; dafs diefs keine Augentäuschung ist, ergiebt sich leicht daraus, dafs dieser Faden sich endlich auch schlängelt und herabsinkt. Offenbar nimmt das Luftbläschen aus dem Zucker eine Hülle von concentrirter Zuckerlösung mit, die allmählich durch den Widerstand des Wassers abgestreift wird, aber an der Oberfläche noch beträchtlich genug ist, um einen sichtbaren Faden zu bilden.

Auch Tropfen überziehen sich mit einer ähnlichen Atmosphäre, die gleichfalls ziemlich fest anhaftet. Die Quecksilbertröpfchen auf einem Brett oder Teller vereinigen sich nicht von selbst, sie können sich dicht aneinander anlegen, ja einander abplatten, ähnlich (obgleich in weit niederem Grade) wie die Bläschen im Wasser- oder Seifenschaume, ohne zusammenzufliefsen: man mufs einige Gewalt anwenden, um sie zur Vereinigung zu zwingen. Dasselbe beob-

achtete Waller[1]), wie am Quecksilber, auch an den Schwefelblumen. Ebendasselbe bemerkt J. Plateau[2]) über die klassisch gewordenen Oelkugeln: »Um solchergestalt zwei Kugeln (unter mit Spiritus versetztem Wasser) zu vereinigen, genügt es nicht, sie mit einander in Berührung zu bringen; sie können sich lange Zeit berühren, ohne zu einer einzigen zusammenzufliefsen; man würde sagen, sie wären *mit einem, ihrer Vereinigung sich widersetzenden Häutchen* umgeben. Man mufs also das (mit Oel benetzte und in die eine Kugel gesteckte) Ende des Metalldrahts auch in die zweite Kugel bringen, wie wenn man die Scheidewand durchbrechen wollte, die beide Massen trennt. Alsdann geschieht die Vereinigung sogleich«.

Wir sehen also, dafs an den Tröpfchen, wie an den Krümchen der Ackererde, ein dünner Ueberzug eines fremden Stoffes haftet, eine Art Atmosphäre bildet, die dem Zusammenfliefsen hinderlich ist. Ob diefs nun eine Folge derselben Adhäsion[3]) ist, vermöge deren sich das Glas mit der bekannten oft nur mit grofser Mühe entfernbaren Luftschicht überzieht, oder Folge einer Art von chemischer Verwandtschaft, vermöge deren verschiedene Gase mit ungleicher Kraft angezogen werden, kommt hier nicht in Betracht.

Denken wir uns nun in ruhiger oder sanft bewegter, zwar gesättigter, aber wegen niederer Temperatur dampfarmer Luft Wassertröpfchen gebildet, so behalten diese Zeit, sich, ehe sie sich mit andern vereinigen, mit einer dünnen Luftschicht zu überziehen. Die Nebel und langsam gebildeten Wolken werden daher aus solchen mit Luft überzogenen Wassertröpfchen bestehen. Diese Luftatmosphäre ist nebenbei dem Entweichen der Wärme des Tröpfchens hinderlich und befähigt dasselbe, sich längere Zeit auch in starker Kälte tropfbarflüssig zu erhalten.

Diese Gashülle kann auch die optischen Erscheinungen modificiren, eine Einwirkung, die mit Verkleinerung der

1) *Phil. Mag. t. XXVIII, p.* 100 *ff.*
2) Pogg. Ann., Ergänzungsbd. II, Bd. 73, S. 254 Anm.
3) Kämtz I, 395.

Tropfen zunimmt. Daher wird zwar das schwache Licht kleiner Tropfen, nicht aber das intensive z. B. beim Regenbogen zurückstrahlende Licht grofser Tropfen merklich beeinflufst werden.

Nach Quincke[1]) beträgt der Radius der Wirkungssphäre der die Capillaritätserscheinungen verursachenden Molecularkräfte — also muthmafslich die Dicke unserer Lufthülle — etwa ein Zehntel der mittleren Lichtwelle.

3) *Solche gasumhüllte Tröpfchen bilden häufig zusammenhängende Conglomerate oder Complexe*[2]), die durch gegenseitige Annäherung und Anziehung entstehen und sich mit dem Schaume vergleichen lassen, nur dafs umgekehrt das Wasser den Inhalt und die Luft die Hülle bildet.

Wenn man ein wenig Oel mit Wasser schüttelt, so entsteht eine milchige Flüssigkeit, indem sehr zahlreiche Oeltropfen von verschiedener Gröfse in dem Wasser schweben. Man kann tagelang das Gemisch stehen lassen, ohne dafs die kleineren der (specifisch leichteren) Oeltröpfchen auf die Oberfläche steigen, selbst nach Wochen bleibt die Flüssigkeit durch die feinsten Tröpfchen getrübt. Unterm Mikroskop zeigt sich, dafs an den gröfseren Tropfen oft kleinere anhaften, dafs, so zu sagen, zusammengesetzte Tropfen entstanden sind. Eben solche Complexe erwähnt Brücke bei Mittheilung seiner schönen Versuche. Er sagt[3]) nämlich in Bezug auf die Niederschläge des Thonerdehydrats, die in feinster Zertheilung die blaue Farbe sehr schön zeigen: »Aber immer zerstreuen sie das Licht unverhältnifsmäfsig stark, da es nie gelingt, die Trübung gleichmäfsig zu vertheilen, sondern *sich immer Kugeln und unregelmäfsige Ballen bilden*«. Dasselbe bemerkt Waller[4]) über die Schwefelblumen: *Flour of sulphur is found to consist of solid globules, several of which adhere together*«. Noch deutlicher über die Quecksilbertröpfchen: »*From the manner*

1) Pogg. Ann. Bd. 137, S. 413.
2) Berger in Pogg. Ann. Bd. 118, S. 467.
3) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 384.
4) *Phil. Mag. t. XXVIII, p.* 100 *ff.*

in which they are deposited, they appear to exert an influence over each other, as they are frequently found in groups of three or four or more«. Rofs (*Microscopical Society Dec.* 1843) glaubte darin eine hexagonale Anordnung zu erkennen, was Waller bestreitet.

Bei den unregelmäfsigen Bewegungen der luftumhüllten Nebeltröpfchen durch einander, werden häufig einzelne einander so nahe kommen, dafs sie sich in Folge gegenseitiger Anziehung vereinigen, wie die Bläschen auf der Kaffetasse. Während sie bei heftiger Bewegung zu *einem* Tröpfchen zusammenfliefsen mögen, werden sie sich, wenn die Annäherung langsam genug ist, an einander legen, ein zusammengesetztes Tröpfchen bilden. Solche Kugeln, aus luftumhüllten Tröpfchen gebildet, müssen auch im Ruhezustand weifs aussehen. Das durchgehende und reflectirte Licht wird in solchen Nebelmassen offenbar »unverhältnifsmäfsig stark« zerstreut, stärker als in regelrechten Tropfen.

4) *Dem Fallen der Dunsthörperchen sind nicht blofs aufsteigende Luftströmungen hinderlich, sondern auch Adhäsionsverhältnisse.*

Lamont, in seinen interessanten Untersuchungen über die Dalton'sche Dampftheorie[1]), zeigt durch entscheidende Versuche, dafs die Wasserdämpfe nur sehr langsam sich in ruhiger Luft ausbreiten, dafs sie auf die Luft einen erheblichen Druck ausüben und dieselbe von der Wasserfläche zurücktreiben. Schon Halley[2]) erwähnt der Dampfschicht, »*Fleece of Vapour*«, die bei ruhiger Luft die Wasserfläche von der Luft trenne und die Verdunstung ganz bedeutend vermindere. Dasselbe scheint Leibnitz im Sinne zu haben, wenn er (wie oben bemerkt) sagt: »*Aër, ut omne fluidum, aliquem habet gradum tenacitatis seu nexus partium, ut vi aliqua quantulacunque opus sit ad perrumpendum*«. Allgemein bekannt ist, dafs durch Kochen des Wassers die Luft über der Wasserfläche völlig aus dem Kochfläschchen ausgetrieben werden kann.

1) Pogg. Ann. Bd. 118, S. 177.
2) *Phil. Trans. t. XVIII, p.* 183.

Dieſs läſst sich nur so erklären, daſs die Wassermolecüle nicht widerstandslos zwischen die Lufttheilchen eindringen, sondern daſs sie auf dieselbe einen Druck ausüben, sie vor sich herschieben. Das aufstrebende Wasser-(Dampf) theilchen wird also durch den Trägheitswiderstand der mitzuschleppenden Lufttheilchen aufgehalten.

Dasselbe geschieht an Tröpfchen: so wie die Luft dem steigenden Wasserdampfe Widerstand leistet, so auch dem fallenden Wassertropfen. Wir haben oben gesehen, daſs das Luftbläschen im Zuckerwasser eine Quantität Zuckerlösung mit aufwärts führt und durch dieselbe offenbar im Steigen behindert wird. So wird jedes bewegte Tröpfchen durch die mitgeschleppte Lufthülle in der Bewegung gehemmt.

Ohne solchen Widerstand könnten nicht feine Quecksilbertröpfchen auf Wasser schwimmen, noch erdige Körperchen oder Oeltröpfchen oder Luftbläschen im Wasser, noch die Stäubchen in ruhiger Luft, noch die Salmiakkrystalle auf der Oberfläche der Salzsäure[1]). Eine Erschütterung ist oft hinreichend, diesen Widerstand zu brechen: ein Stoſs an das Gefäſs bringt die Luftblasen zum Steigen, die Salmiakkrystalle zum Fallen, ein Donnerschlag hat plötzliche Verstärkung des Regens zur Folge. Man kann sich dieſs so vorstellen, daſs durch die Erschütterung die adhärirenden Theilchen von einander gerissen oder in dem widerstehenden Medium Lücken gebildet werden, die das Fallen der Körperchen einleiten.

Der Widerstand in der Atmosphäre scheint nicht zu allen Zeiten gleich groſs zu sein, je nach Zuständen der Luft, die der näheren Ergründung wohl noch entgegensehen.

Daſs sich über dem heiſsen Wasser des Kochfläschchens deutliche Dunstkörperchen, Nebel, bilden in Luft, aber nicht in Wasserdampf[2]), führt auf den Gedanken, daſs beim Kochen des Wassers unter verschiedenen Gasen die Nebel

1) Waller im *Phil. Mag. t. XXVIII, p.* 100.
2) Vgl. Pogg. Ann. Bd. 118, S. 457.

um so schwächer erschienen, je stärker das Gas vom Wasser resorbirt wird. Ich habe mich bemüht, diefs durch den Versuch nachzuweisen. Die Nebel zeigten sich im Wasserstoff ungefähr ebenso wie in atmosphärischer Luft, in Kohlensäure aber sehr schwach. (In wie weit hiebei Beobachtungsfehler influirt haben, dürfte sich bei Widerholung dieser Versuche durch geschicktere Hände entscheiden lassen.) Es scheint, dafs stark resorbirende Medien der Bewegung der Tröpfchen zu wenig Widerstand entgegensetzen, so dafs diese sich niederschlagen, ehe sie dem Ange sichtbar werden.

Diese Verhältnisse können auch beim Entstehen des Regens von Einflufs seyn. Regen mag häufig oder gewöhnlich durch Vereinigung bisher getrennter Dunstkörperchen entstehen, ähnlich wie nach Waller [1]) die Hagelkörner durch Zusammenkitten einzelner Eisklümpchen (Graupeln) gebildet werden. Besondere, die Adhäsionsverhältnisse, modificirende Zustände der Luft werden diese Vereinigung begünstigen. Oft will aus schweren Wolken kein Regen kommen; sind erst einige Tropfen gefallen und haben so den Widerstand überwunden und einen Weg gebahnt, so folgt der Regen reichlicher. Waller [2]) erinnert, nach meinem Urtheile recht glücklich, an das plötzliche Zusammenfliefsen der Fettkügelchen beim Buttern; sowie dieses sich schnell über die ganze Masse verbreitet, so erfafst der einmal entstandene Regen in kurzer Zeit die ganze Wolke.

1) *Phil. Mag. t. XIX, p.* 105.
2) *Phil. Mag. t. XXVIII, p.* 105.

V. *Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie;* *von Prof. Dr. L. Pfaundler in Innspruck.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsber. der k. Akad. der Wiss. zu Wien, Bd. LXIII.)

Die Gleichung

$$p = \frac{n m c^2}{3 v},$$

welche den Zusammenhang zwischen Anzahl: n, Masse: m und Geschwindigkeit: c der im Volum: v enthaltenen Gasmolecüle und dem durch ihre Stöfse auf die Flächeneinheit ausgeübten Drucke: p ausdrückt, wurde bekanntlich zuerst von Krönig [1]), jedoch nur unter der vereinfachenden Annahme, dafs sämmtliche Molecüle sich innerhalb eines rechtwinkligen Parallelepipeds und zwar senkrecht auf seine Wände bewegen, abgeleitet. Clausius [2]) hat sodann einen strengeren Beweis für den allgemeinen Fall, dafs die Stöfse unter allen möglichen Richtungen stattfinden, geliefert. Seine Ableitung bietet aber dem Verständnisse einige Schwierigkeit und ist insbesondere allen Jenen, welche mit der Integralrechnung nicht vertraut sind, unzugänglich.

Das aufserordentliche Interesse der in Rede stehenden Gleichung insbesondere für den Chemiker, dem meistens nur elementare mathematische Kenntnisse zu Gebote stehen, läfst den Wunsch nach einer allgemein gültigen, aber doch elementaren Ableitung begreiflich finden.

A. Naumann [3]) hat zu diesem Zwecke in seiner Thermochemie einen von Zöppritz zusammengestellten Beweis veröffentlicht, der aber auch nur für gewisse vereinfachende Bedingungen eingerichtet ist [4]).

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 315.
2) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 353.
3) Grundrifs der Thermochemie von A. Naumann S. 28.
4) Derselbe enthält aufserdem einen Verstofs, der aber im Schlufsresultat wieder beseitigt ist. Nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Ver-

Ich glaube daher nicht etwas Unnützes zu thun, indem ich einen ganz elementar gehaltenen aber doch, wie ich glaube, strengen Beweis, den ich mir vor mehreren Jahren für meine Vorlesungen zusammengestellt habe, veröffentliche.

A. Das Gefäfs ist eine Kugel.

Am einfachsten gestaltet sich die Ableitung für eine hohle Kugel, von der natürlich angenommen wird, dafs sie vollkommen glatt sey.

Es sey Fig. 2, Taf. II ABD ein Durchnitt der Kugel durch ihren Mittelpunkt C,

der *Radius* der Kugel habe die Gröfse . . . . R
die *Anzahl* der Molecüle betrage . . . . . n
die *Masse* eines Molecüls sey . . . . . m
ihre (mittlere) Geschwindigkeit sey c
ihr Druck auf die Flächeneinheit . . . . . p

a) Wir berechnen zuerst den Druck p unter der Annahme, dafs alle Molecüle sich durch den Mittelpunkt C bewegen. In diesem Falle sind die zwischen zwei Stöfsen liegenden Wegstrecken

$$= 2R.$$

Zur Zurücklegung dieses Weges ist erforderlich die Zeit

$$t = \frac{2R}{C}.$$

Die Anzahl der Stöfse für die Zeiteinheit beträgt dann

$$\frac{1}{t} = \frac{C}{2R}.$$

fassers ist der letzte Absatz S. 30, Zeile 3 bis 9, dieser Entwicklung zu ersetzen durch folgenden Passus:

»Da aufser den $\frac{n}{6}$ Molecülen, welche in einem gegebenen Augenblick e sich gegen die Wand A bewegen, in der Folge auch noch die $\frac{n}{6}$, welche sich in diesem Augenblicke gegen die Wand A' bewegen, zum Stofse gegen A gelangen, so wird die gesammte auf die Flächeneinheit von A in der Zeiteinheit ausgeübte bewegende Kraft.

$$p = 2K_A = \frac{nmc^2}{3v}.«$$

Die Wirkung eines einzigen Stofses wird ausgedrückt durch

$$2mc.$$

Es beträgt demnach die Wirkung von NStöfsen

$$2Nmc = \frac{mc^2}{R}.$$

Demnach ist die Wirkung von nMolecülen in der Zeiteinheit

$$= \frac{nmc^2}{R}.$$

Diese Wirkung vertheilt sich auf die ganze Oberfläche vom Inhalt

$$4R^2\pi.$$

Folglich trifft es auf die Flächeneinheit die Wirkung

$$\frac{nmc^2}{3R^3\pi}.$$

Da nun $v = \frac{4R^3\pi}{3}$ = dem Volum der Kugel, so ist die Gesammtwirkung aller Stöfse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit, das ist der Druck:

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b) Molecüle, welche sich nicht durch das Centrum C, sondern nach irgend einer andern Richtung, z. B. AD bewegen, können durch die Reflexionen an der Wand nie aus der Ebene, in der sie sich bewegen, herausgebracht werden, und müssen (wenn sie unterwegs nicht zusammenstofsen) stets gleich lange Wege, wie die Sehne AD zurücklegen. Es läfst sich nun leicht zeigen, dafs die Gesammtwirkung sämmtlicher Stöfse eines solchen Molecüls ebenso grofs ist, wie die eines durch den Mittelpunkt gehenden. Der Weg zwischen zwei Stöfsen beträgt

$$2R\cos\alpha.$$

Die Zeit zwischen zwei Stöfsen beträgt

$$t' = \frac{2R\cos\alpha}{C}.$$

Die Anzahl der Stöfse in der Zeiteinheit

$$N = \frac{1}{t'} = \frac{C}{2R\cos\alpha}.$$

Die Wirkung eines Stofses ist gleich der senkrechten Componente

$$= 2mc \,.\, \cos\alpha.$$

Folglich ist die Wirkung in der Zeiteinheit

$$= \frac{2mc^2\cos\alpha}{2R\cos\alpha} = \frac{mc^2}{R}.$$

Diese Wirkung $\frac{mc^2}{R}$ wurde früher ebenfalls für die in der Zeiteinheit erfolgenden Stöfse eines durch den Mittelpunkt gehenden Molecüls gefunden. Es ist demnach unabhängig von der Richtung der Stöfse

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

Wird durch Zusammenstöfse der Molecüle untereinander ihre Richtung geändert, so kann, da von vorn herein keiner der verschiedenen Richtungen und keinem der Oberflächentheile eine bevorzugte Stellung zukommt, hiedurch bei der grofsen Anzahl der Molecüle und Stöfse in mefsbarer Zeit keine bleibende Störung im Druck auf verschiedene Stellen hervorgehen. (Verminderung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung durch nicht centrale Stöfse mufs durch eine Vermehrung derselben bei andern Molecülen compensirt werden, wie Clausius zuerst ausgeführt hat.) Ebenso ist einzusehen, das eine vorhandene Rauhigkeit der inneren Oberfläche wohl unzählige Einzelabweichungen von der angenommenen regelmäfsigen Reflexion, nicht aber eine Aenderung im Gesammtresultate zur Folge haben kann, da angenommen werden mufs, dafs die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen gleich oft vorkommen und sich demnach compensiren.

Eine Aenderung im Gesammtresultate könnte am ehesten bei regelmäfsig geformten Körpern mit ganz glatten Wänden vermuthet werden, welche durch ihren Bau Reflexionen nach gewissen Richtungen zu begünstigen scheinen, oder

welche in ihrer Form von der Kugelgestalt am meisten abweichen (langgestreckte Räume). Wir wollen deshalb die Betrachtung auf solche Gefäfse und zwar zunächst auf den Würfel übertragen.

B. Das Gefäfs ist ein Würfel.

Im Würfel können vorkommen:

a) Bewegungen parallel mit je zwei Flächenpaaren, also senkrecht auf ein Flächenpaar.

b) Bewegungen, deren jede nur mit Einem Flächenpaar parallel ist.

c) Bewegungen, welche mit keiner Fläche parallel sind.

Der Nachweis der Gültigkeit des Druckgesetzes für den letzten allgemeinen Fall würde die Betrachtung der besonderen Fälle *a* und *b* eigentlich überflüssig machen. Des leichtern Verständnisses wegen sollen aber alle drei Fälle nacheinander behandelt werden.

a) Die Bewegungen erfolgen senkrecht auf ein Flächenpaar. Da keine der Würfelflächen vor der andern etwas Unterscheidendes haben kann, so mufs angenommen werden, dafs im Durchschnitt zwischen je zwei Flächen der *dritte* Theil der n Molecüle in Bewegung ist.

Ist die Seitenlänge des Würfels a, so ist die Wegstrecke zwischen zwei Stöfsen ebenfalls . . . . . $= a$

die dazu nöthige Zeit ist . . . . . $= \frac{a}{c}$

also die Anzahl der Stöfse per Zeiteinheit . . $= \frac{c}{a}$

die Wirkung eines Stofses . . . . . $= 2mc$

die Wirkung der Stöfse eines Molecüls in der Zeiteinheit . . . . . $= \frac{2mc^2}{a}$

die Wirkung der Stöfse von $\frac{n}{3}$ Molecülen in der Zeiteinheit . . . . . $= \frac{2nmc^2}{3a}$

diese Wirkung vertheilt sich auf zwei Flächen vom Ge-

sammtinhalt $2a^2$, folglich ist die auf die Flächeneinheit berechnete Wirkung, d. i. der Druck

$$p = \frac{2nmc^2}{3a \cdot 2a^2} = \frac{nmc^2}{3a^3} = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b) Die Bewegungen erfolgen parallel mit nur einem Flächenpaar, treffen mithin die beiden andern unter schiefen Richtungen. Es seyen Fig. 3 ab, bc, cd, da die Projectionen der vier Würfelflächen, auf welche die Stöfse erfolgen, auf die Ebene des Papiers, also $abcd$ die Fläche, mit der die Bewegungen parallel laufen.

Irgend ein Molecül beginne bei e seinen Weg über die Punkte f, g, h, i, k, l, wobei es die Flächen ab und cd unter dem Einfallswinkel α, die andern demgemäfs unter $90 - \alpha$ treffe. Da $gh = gh'$, $fh'' = fh'$, so ist der gebrochene Weg von e über f und g nach h gleich dem directen von e nach h''. Ebenso ist der gebrochene Weg ghi gleich dem directen $ig' = ki$. Man erhält daher für die gesammte Wegstrecke, die ein Molecül zwischen den Stöfsen auf die gegenüberliegenden Wände ad und bc zurücklegt, die Länge $\frac{a}{\sin\alpha}$, für die Wegstrecke zwischen ab und cd die Länge $\frac{a}{\cos\alpha}$. Diese Längen sind durch den Winkel α vollständig bestimmt und unabhängig von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Reflexionen an den Seitenwänden.

Die Berechnung des Druckes stellt sich nun nach folgendem Schema:

	Bewegungen zwischen ad und bc	Bewegungen zwischen ab und cd
Weglängen	$\frac{a}{\sin\alpha}$	$\frac{a}{\cos\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stöfsen	$\frac{a}{c\sin\alpha}$	$\frac{a}{c\cos\alpha}$
Anzahl der Stöfse in der Zeiteinheit	$\frac{c\sin\alpha}{a}$	$\frac{c\cos\alpha}{a}$

	Bewegungen zwischen ad und bc	Bewegungen zwischen ab und cd
Senkrechte Componente des Stofses	$2mc\sin\alpha$	$2mc\cos\alpha$
Wirkung der Stöfse Eines Molecüls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Die Wirkung sämmtlicher Stöfse, die Ein Molecül in der Zeiteinheit auf alle vier Flächen ausübt, ist demnach

$$= \frac{2mc^2}{a}(\sin^2\alpha + \cos^2\alpha) = \frac{2mc^2}{a}.$$

Von allen Molecülen, die in der Anzahl n sich im Würfel befinden, gelangen (im Durchschnitt) nur $\frac{2}{3}$ zum Stofse auf die beiden Flächenpaare[1]). Es ist demnach die Wirkung dieser $\frac{2n}{3}$ Molecüle auf die vier Flächen vom Inhalt $4a^2$

$$= \frac{2n}{3} \cdot \frac{2mc^2}{a} = \frac{4nmc^2}{3a}.$$

Es trifft also auf die Flächeneinheit einen Druck

$$p = \frac{4nmc^2}{3a \cdot 4a^2} = \frac{mnc^2}{3v}.$$

Nach dieser Rechnung könnte es scheinen, als ob zwar wohl der Gesammtdruck auf die Oberfläche dem aus der Gleichung folgenden gleichkommen müsse, dagegen der einzelne Druck auf die eine oder andere Wand gröfser oder kleiner seyn könnte, da die Ausdrücke $\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$ und $\frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a}$ ungleich sind.

1) Dieſs könnte auf den ersten Blick unrichtig erscheinen, da die Anzahl der zu $abcd$ parallel gehenden Molecüle nur ein Drittel von n beträgt. Man beachte aber, dafs, wenn wir die Flächenpaare mit A, A', B, B', C, C' bezeichnen

$\frac{1}{3}n$ Molecüle stofsen auf A, A', B, B' — —
$\frac{1}{3}n$ » » » A, A' — — C, C'
$\frac{1}{3}n$ » » » — — B, B' C, C'

die Wirkung in Bezug auf zwei Flächenpaare, z. B. A, A' und B, B', ist dann ebenso grofs, als bewegten sich $\frac{2}{3}n$ zwischen diesen Flächen allein.

Man muſs aber bedenken, daſs die Verschiedenheit, wie sie bei der Beachtung von nur einem Molecül unzweifelhaft hervortritt, bei dem Zusammenwirken vieler wieder verschwinden muſs, weil dann Reflexionen unter dem Winkel α ebenso oft für die eine wie für die andere Fläche wiederkehren müssen. Die Factoren $\sin^2\alpha$ und $\cos^2\alpha$ kommen deshalb für jede der Flächen in gleicher Anzahl vor und compensiren sich daher jedesmal zu 1. Man könnte auch von vornherein die Wirkung von zwei symmetrisch bewegten Molecülen (d. i. von zwei solchen, welche zwei Nachbarflächen unter denselben Winkeln α treffen), zusammen in Rechnung bringen und fände so ihre Wirkung auf die früher genannten Flächenpaare:

Wirkung zweier Molecüle in der Zeiteinheit:

$$\overbrace{\left\{\begin{matrix}\frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a}+\\ \frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}\end{matrix}\right\}}^{ad \text{ und } bc} \cdot \cdot \overbrace{\left\{\begin{matrix}\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}+\\ \frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a}\end{matrix}\right\}}^{ab \text{ und } cd}$$

$$= \frac{2mc^2}{a} \cdot \cdot \cdot \cdot \frac{2mc^2}{a}.$$

Wirkung der Molecüle auf alle vier Flächen $= \frac{4mc^2}{a}$.

Trifft auf $\frac{2n}{3}$ Molecüle $\frac{4nmc^2}{a}$, also ebensoviel, wie früher gefunden wurde.

c) Allgemeiner Fall: Die Stöſse gehen schief gegen alle Wände.

Vor allem muſs auch hier eingesehen werden, daſs die Wegstrecken zwischen zwei Stöſsen auf gegenüberliegende Wände nur abhängen vom Reflexionswinkel, nicht aber von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Stöſse auf die andern Wände. Man beachte zu diesem Zwecke die Fig. 4, Taf. II.

Die gebrochene Linie $baCC'b'a'$ zeigt den Weg, den irgend ein Molecül zwischen den 6 Wänden zurücklegt. Die Construction dieser Linien in der perspectivischen Zeichnung und die dazu nöthigen Hülfslinien brauchen keine nähere Erklärung. Berücksichtigt man, daſs

$$ab = ab'' \text{ und } cb'' = cB$$

dafs ferner

$$a'b' = a''b' \text{ und } a''c' = A'c',$$

so sieht man ein, dafs der gebrochene Weg von a über C, C', b' bis a gleich ist dem geraden Wege von A bis A', wobei A und A' die Durchschnittspunkte der verlängerten Geraden CC' mit den Ebenen A und A' sind. Ebenso ist die gebrochene Linie von b über a, C, C' bis b' ebenso lang, wie die gerade Verbindung von B mit B', welche Punkte wiederum die Durchschnittspunkte der verlängerten CC' mit den Ebenen B und B' sind. Der wirklich zurückgelegte Weg eines Molecüls zwischen zwei gegenüberstehenden Wänden ist also stets gleich der directen geraden Verbindungslinie, welche unter dem nämlichen Einfallswinkel zwischen den beiden entsprechend verlängerten Ebenen gezogen werden kann.

Mit Hülfe dieses Satzes ist es nun leicht, die zurückgelegten Wege zu berechnen. Es sey der Winkel, den die Linie CC' mit der Horizontalebene B bildet $= \alpha$, der Winkel, den die Projection von CC' auf die Horizontalebene mit der Ebene A einschliefst $= \beta$, so erhält man für die Berechnung des Druckes folgendes Schema:

	Von C bis C'	Von A bis A'	Von B bis B'
Wegstrecken	$\frac{a}{\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{\sin\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stöfsen	$\frac{a}{c\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{c\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{c\sin\alpha}$
Anzahl der Stöfse in der Zeiteinheit	$\frac{c\cos\alpha\cos\beta}{a}$	$\frac{c\cos\alpha\sin\beta}{a}$	$\frac{c\sin\alpha}{a}$
Senkrechte Componente eines Stofses	$2mc.\cos\alpha\cos\beta$	$2mc\cos\alpha\sin\beta$	$2mc\sin\alpha$
Wirkung der Stöfse eines Molecüls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\cos^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\sin^2\beta}{2}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Summe der Wirkungen der Stöfse eines Molecüls auf alle sechs Flächen zusammen

$$= \frac{2mc^2}{a}\left[\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\alpha\sin^2\beta + \sin^2\alpha\right]$$
$$= \frac{2mc^2}{a}\left[(\cos^2\beta + \sin^2\beta)\cos^2\alpha + \sin^2\alpha\right]$$
$$= \frac{2mc^2}{a}.$$

Gesammtwirkung aller n Molecüle $= \frac{2mnc^2}{a}$.

Diese vertheilt sich auf die Fläche $6a^2$.
Es trifft daher auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{2nmc^2}{6a^2} = \frac{nmc^2}{3v} \text{ wie früher.}$$

Auch hier ist leicht einzusehen, dafs die ungleiche Wirkung auf die einzelnen Wände, welche aus der Betrachtung von nur einem Molecül hervorgeht, im Gesammtresultat verschwinden mufs, da die Winkel α und β für jedes der Flächenpaare gleich oft wiederkehren müssen. Es liefsen sich auch hier die Wirkungen je dreier symmetrisch bewegter Molecüle mitsammen berechnen und zeigen, dafs sie zusammen dieselbe Wirkung äufsern wie drei Molecüle, deren jedem die Durchschnittswirkung $\frac{2mc^2}{a}$ zukommt.

Es gilt also für den Würfel, wie für die Kugel, allgemein:

$$p = \frac{nmc^2}{3a}.$$

C. Das Gefäfs hat eine beliebige Form.

Zunächst läfst sich leicht zeigen, dafs die Gleichung für alle Formen Geltung haben müsse, die sich durch Zusammensetzung von gleich grofsen Würfeln erhalten lassen.

Das Prisma z. B., das sich in Fig. 5, Taf. II im Durchschnitt gezeichnet findet, und welches aus drei Würfeln entstanden ist, kann auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche keinen andern Druck empfangen, als die drei getrennten Würfel. Nimmt man nämlich die Zwischenwände fort,

so treten einfach an Stelle der Bewegungen *abc*, *febd*, *geh* die Bewegungen *ad*, *ge*, *fh*.

Beide Gruppen von Bewegungen führen in Bezug auf die Aufsenwände in gleichen Zwischenräumen zu den gleichen Stöfsen in gleicher Richtung wie früher. Es mufs nämlich für jede Bewegungsrichtung z. B. *ab*, jenseits der Zwischenwand eine symmetrisch liegende *eb* ebenso oft vorhanden seyn. Einzelabweichungen werden auch hier im Gesammtresultate ausgegliehen. Setzt man nun viele, kleine Würfel zusammen, so kann man sich jeder beliebigen unregelmäfsigen Form, z. B. Fig. 6, Taf. II beliebig weit nähern. Für eine Form, welche der Form eines solchen Würfelaggregats gleich kommt, mufs daher die abgeleitete Gleichung ebenfalls Geltung haben. Die unregelmäfsige Form nun, welche durch Umschreibung eines solchen Würfelaggregats entsteht, unterscheidet sich dann von dieser nur durch die minder grofse Rauhigkeit der Oberfläche.

Räumt man überhaupt die Richtigkeit der Annahme ein, dafs die Anwesenheit unzähliger kleiner Unebenheiten auf der Oberfläche der regelmäfsigen Körper, z. B. der Kugel am Endresultat der Stöfse im Ganzen nichts ändert, weil die dadurch nach entgegengesetzter Seite entstehenden Abweichungen von der Reflexionsrichtung sich compensiren, so ist es auch evident, dafs ein Würfelaggregat, wie das oben betrachtete, durch eine dasselbe umschreibende Hohlform ersetzt werden könne, ohne dafs dadurch die Gültigkeit der Formel beeinträchtigt wird. Somit gilt für jede Form des Gefäfses:

$$p = \frac{n m c^2}{3v}.$$

VI. *Eine merkwürdige Beobachtung am Goldblattelektroskop; vom Prof. Dr. A. Forster.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Bericht. d. Berner Gesellsch. 1871.)

Divergiren die Blättchen eines Goldblattelektroskopes mit — *E*, so mufs ihre Divergenz durch Annäherung eines — elektrischen Körpers zunehmen und bei Näherung eines + elektrischen Körpers abnehmen.

Um meinen Zuhörern diesen Satz nachzuweisen, hatte ich folgende Aufstellung vorgenommen. Dicht vor dem Linsenkopf (bestimmt die Strahlen der Knallgaslampe parallel zu machen) einer Duboscq'schen Knallgaslaterne befand sich auf einem Stativ ein Goldblattelektroskop mit zwei Blättchen. Durch eine Linse erzeugte ich auf einem weifsen Schirm im verdunkelten Zimmer ein stark vergröfsertes Bild der Blättchen; nun rieb ich eine Kautschukstange an einem Katzenfell und *berührte mit der stark elektrischen Stange die Kugel des Elektroskopes.* Nach dem Entfernen der Stange zeigten die Blättchen eine bleibende Divergenz von circa 70°. Ich rieb nun die Kautschukstange von Neuem und näherte dieselbe von oben vorsichtig dem Knopf des Elektroskopes in der Weise, dafs die Axe der Stange einen rechten Winkel mit der Verticalaxe des Elektroskopes bildete, und erwartete natürlich, die Divergenz zunehmen zu sehen. Zu meinem grofsen Erstaunen *nahm die Divergenz ab, wurde bei weiterem Annähern = 0, um bei noch geringerer Entfernung von Stange und Elektroskop wieder zu wachsen. Entfernte man die Stange in gleicher Weise langsam, so nahm die Divergenz ab, wurde = 0, um bei gröfserer Entfernung der Stange wieder ihren vorigen Werth zu erhalten.*

Sehr vielfache Wiederholungen des Versuches gaben stets das gleiche Resultat, nur ist nöthig, dafs die Elektricitätsquelle kräftig elektrisch sey; daher gelingt der Ver-

such mit Anwendung eines geriebenen Glasstabes nicht leicht.

Die Sache war mir vollkommen räthselhaft, ebenso allen Personen, denen ich den Versuch zeigte.

Nach verschiedenen mifslungenen Versuchen, die Sache aufzuklären, stiegen mir endlich Zweifel auf: ob die Blättchen des Elektroskopes *durch Berühren* mit einer geriebenen Kautschukstange wirklich mit — *E* divergiren? So paradox dieser Zweifel mir selbst zuerst schien, so mufste ich mich doch überzeugen, dafs derselbe vollkommen gerechtfertigt war, denn Versuche mit einem Fechner'schen Säulenelektroskop belehrten mich, dafs die geriebene Kautschukstange allerdings — elektrisch, dafs aber die Blättchen des Goldblattelektroskops + elektrisch seyen.

Um sich hievon zu überzeugen, braucht man nur folgenden Versuch anzustellen.

Man reibt eine Kautschukstange mit einem Katzenfell und nähert dieselbe dem Knopfe des Fechner'schen Elektroskops. Das Blättchen bewegt sich nach dem + Pol der Zamboni'schen Säule: die Stange ist also — elektrisch.

Man reibt die Stange von Neuem, *berührt* mit derselben den Kopf des Goldblattelektroskops (mit zwei Blättchen) und entfernt die Stange sofort. Nähert man nun den Knopf des mit Elektricität geladenen Elektroskops dem Knopfe des Fechner'schen Elektroskops, so bewegt sich dessen Blättchen nach dem — Pol der Zamboni'schen Säule; *die Blättchen divergiren also mit* + *E*, es wird also das Goldblattelektroskop durch *Berühren* mit der — elektrischen Stange *positiv* elektrisch!

Sobald nachgewiesen ist, dafs die Blättchen mit + *E* divergiren, hat die Erklärung der zuerst beschriebenen Erscheinung keine Schwierigkeit mehr, und es bleibt jetzt nur noch übrig zu erklären, wie es möglich sey, dafs sich die Blättchen des Elektroskops durch *Berühren* mit einer stark — elektrischen Stange positiv laden können.

Diefs geschieht in folgender Weise.

Nähert man dem Knopf des Elektroskops die stark —

elektrische Stange, so findet Vertheilung der Elektricitäten im Elektroskop statt. Die + *E* strömt in den Knopf, in welchem sie durch die — *E* der Stange gebunden wird; die — *E* strömt in die Blättchen, welche unter ihrem Einfluſs divergiren. Unter dem Einfluſs der Stange strömt — *E* aus dem Elektroskop ab, während im Knopfe sich immer mehr + *E* ansammelt und gebunden wird. Im Momente des Berührens von Stange uud Knopf giebt die Stange diejenige Menge — *E*, welche an der Berührungsstelle vorhanden ist, an den Knopf ab und neutralisirt in demselben eine entsprechende Menge + *E*. Da aber die mit dem Knopfe nicht in unmittelbarer Berührung befindlichen Theile der Stange ihre — *E* nicht abgeben, so wird dieser Ueberschuſs von — *E* die angedeutete Vertheilung und Bindung fortsetzen, in Folge dessen sich im Knopfe viel mehr gebundene + *E* als in den Blättchen freie — *E* ansammelt (weil ein fortwährender Verlust an — *E* des Elektroskops stattfindet).

Entfernt man nun langsam die Stange, so wird ihr bindender Einfluſs auf den Knopf abnehmen und eine gewisse Menge + *E* in die Blättchen strömen, dort eine entsprechende Menge — *E* neutralisirend. Ist die Stange so weit entfernt, daſs gerade so viel + *E* aus dem Knopf in die Blättchen abströmen kann, als diese — *E* enthalten, so müssen die Blättchen unelektrisch werden und ihre Divergenz = 0 seyn. Bei weiterer Entfernung wird noch mehr der bisher gebundenen + *E* aus dem Knopf in die Blättchen strömen, dort überwiegen und nun eine Divergenz der Blättchen mit + *E* veranlassen; hat man den bindenden Stab ganz entfernt, so wird die ganze bisher gebundene + *E* frei und bewirkt eine starke positive Divergenz der Blättchen.

Nähert man nun wieder die Stange, so erfolgen die beschriebenen Vorgänge einfach in umgekehrter Reihenfolge.

Wie man sieht, beruht die ganze Erklärung darauf, daſs die durch Vertheilung entstandene und durch die — elektrische Stange gebundene + *E* überwiegt über die dem

Elektroskop durch Berührung mitgetheilte — *E* (was leicht erklärlich ist, da ein elektrischer Nichtleiter seine Elektricität nur an der unmittelbar berührten Stelle abgiebt).

Soll aber die Influenz überwiegen, so ist es nöthig, dafs die einwirkende Elektricitätsquelle stark elektrisch sey.

Dafs unter den besprochenen Umständen auch ohne sichtbare Ableitung aus dem Elektroskop — *E* abströmt, kann man leicht nachweisen, indem man dem Knopfe eine geriebene Kautschukstange *nur nähert, ohne denselben zu berühren*. Unter diesen Verhältnissen kann von der Stange keine *E* auf ihn direct überströmen, und doch zeigen die Blättchen, wenn die Stange nach sekundenlangem Wirken entfernt wird, kräftige + Divergenz. Die Erklärung ist hier sehr einfach. Der Umstand aber, dafs man in einem Elektroskop durch *Berühren* mit einer stark negativ elektrischen Stange positive Divergenz erhalten kann, scheint mir von einiger Wichtigkeit.

Gesetzt, ich wünsche, ohne im Besitz eines Säulenelektroskops zu seyn, zu erfahren, ob ein Körper beim Reiben mit einem bestimmten Reibzeug + oder — elektrisch werde, so ertheile ich den Blättchen des genannten Elektroskops eine beliebige Elektricität, in Folge deren die Blättchen divergiren. Nun nähere ich den zu prüfenden Körper. Nimmt die Divergenz zu, so ist er gleichnamig elektrisch mit der den Blättchen ertheilten Elektricität; nimmt die Divergenz ab, so ist er ungleichnamig elektrisch.

Um aber den Blättchen eine bestimmte Elektricität zu ertheilen, berührt man eben den Knopf mit einem durch Reiben elektrisch gemachten Körper und nimmt an, dafs die Blättchen gleichnamige Elektricität mit diesem Körper annehmen.

Bei der allgemeinen Verbreitung und Vorzüglichkeit der Kautschukstäbe ist es aber sehr wahrscheinlich, dafs man in diesem Falle einen Kautschukstab anwenden wird. Man glaubt natürlich, den Blättchen durch Berührung mit diesem geriebenen Stab — *E* zu ertheilen und beurtheilt unter dieser Voraussetzung alle eintretenden Erscheinungen.

Da aber die Blättchen, wie ich nachgewiesen, nicht — sondern + elektrisch geworden sind, so müssen alle Schlüsse, aus dem beschriebenen Versuche gezogen, *absolut falsch seyn, d. h. man wird einen durch Reiben + elektrisch gewordenen Körper für — elektrisch halten und umgekehrt.*

Um sich vor Irrthum zu schützen, darf man mit dem geriebenen Kautschukstabe nicht in die Nähe des prüfenden Elektroskops kommen, sondern man entnehme dem geriebenen Stabe mit einem Probescheibchen — *E* und übertrage diese durch das Probescheibchen auf die Kugel des Elektroskops. Auf einem solchen Scheibchen kann man nämlich niemals so viel Elektricität ansammeln, dafs ihre Influenz störend zu wirken vermag, aber vollkommen genug, um den Blättchen eine genügende Divergenz zu ertheilen.

VII. *Ueber die Einwirkung der Elektricität auf Flüssigkeiten; von W. Beetz.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Bericht. d. Münchener Akad. 1871.)

In den Verhandlungen des Vereins für Naturkunde in Prefsburg [1]) hat Herr Fuchs die folgende höchst auffallende elektrische Erscheinung zu erklären versucht: Wenn ein Wasserstrahl aus der engen Oeffnung einer Glasröhre aufwärts springt, so zerfällt er in Tropfen, welche in Parabeln von kleinem Parameter auseinander gehen. Nähert man dem Strahl einen (positiv oder negativ) elektrisirten Körper, so zieht sich der Strahl in eine Säule zusammen und steigt ungetheilt auf. Wird der elektrisirte Körper in gröfsere Nähe des Strahles gebracht, so zerfällt dieser wieder in viele kleinere Tröpfchen, welche in weiten Parallelbögen

1) Verhandlungen 1856 p. 37. Die aus den Sitzungsberichten desselben Vereins I p. 79 in Pogg. Ann. CII übergegangene Erklärung ist später vom Herrn Verfasser selbst als ungenügend zurückgenommen.

auseinander fallen. Um eine Erklärung von der ersten der genannten Einwirkungen des elektrisirten Körpers auf den Strahl zu geben, hat Herr Fuchs zuerst die Frage behandelt: warum löst sich der Strahl in seinem natürlichen Zustande in Tropfen auf? und ist durch ein sehr schlagendes Experiment zu der ganz richtigen Antwort gelangt: das Tropfenwerfen ist eine Folge der Adhäsion des Wassers an die Mündung des Mundstückes; das Tropfenwerfen hörte nämlich auf, sobald das Mundstück sorgfältig mit Fett überzogen, die Adhäsion also vernichtet war. Weiter schlofs nun Herr Fuchs: durch die Annäherung des elektrischen Körpers wird das Mundstück und der Strahl durch Vertheilung elektrisch, und diese elektrische Spannung vernichtet die Adhäsion des Wasser zum Mundstück, so dafs der Strahl, wie aus dem angefetteten Mundstück, cohärent austritt. Die Frage, wie eine solche Vernichtung durch so schwache Spannungen möglich sey, liefs er ungelöst.

Später hat Herr Reitlinger diese Frage wieder aufgenommen [1]). Er fand, dafs ein Terpentinölstrahl, der ganz wie ein Wasserstrahl in Tropfen aufgelöst wird, durch die Annäherung eines elektrisirten Körpers gar keine Veränderung erfährt und dafs ein Quecksilberstrahl aus der Oeffnung einer Glasröhre cohärent springt, wie der Wasserstrahl aus dem gefetteten Mundstück, dafs er sich dagegen, aus einem Kupfermundstück springend, in Tropfen auflöst, sobald das Kupfer eine hinreichende Amalgamation angenommen hat, dafs aber die Annäherung eines elektrischen Körpers den so getheilten Strahl ebensowenig zusammenführt, wie den Terpentinölstrahl. Aus diesen Erfahrungen zieht dann Hr. Reitlinger den Schlufs, dafs die Vernichtung der Adhäsion an die Ausflufsmündung des Springbrunnens bei Wasser von einer elektrolytisch entstehenden, sehr dünnen Gasschicht herrühre. Dieser Schlufs ist jedenfalls ein sehr gewagter; besonders wenn das Mundstück aus Glas besteht,

1) Sitzungsberichte der math.-naturwiss. Classe der Wiener Akademie 1860, S. 590.

dürfte es doch schwer werden, sich das elektrolytische Entstehen einer solchen Gasschicht vorzustellen.

Aber ein Aufheben der Adhäsion der Flüssigkeiten zum Mundstücke durch die Einwirkung des angenäherten elektrischen Körpers kommt in der That gar nicht in Frage. Wenn eine solche überhaupt stattfände, so müfste man die Höhe einer zwischen Glas- oder Metallwänden capillar gehobenen Flüssigkeitssäule durch elektrische Einflüsse verändern können. Das ist mir aber durchaus nicht geglückt.

Der Versuch, durch welchen Hr. Fuchs veranlafst wurde, den elektrischen Einfluſs gerade an das Mundstück selbst zu versetzen, war der, dafs er die Zusammenziehung des Strahles nicht erhielt, wenn das Mundstück durch ein darüber geschobenes Rohr geschützt war, wohl aber, wenn das Mundstück frei blieb, aber der Strahl geschützt wurde. Diese Beobachtung ist indefs nicht ganz streng richtig: nicht das Mundstück ist es, welches in den elektrischen Schatten gestellt werden mufs, um das Zusammenziehen des Strahles zu verhindern, sondern der untere cohärente Theil des Strahles selbst. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, soll die Erscheinung an einem bestimmten Versuche verfolgt werden.

Eine mit Wasser gefüllte, nahe am Boden tubulirte Flasche ist isolirt aufgestellt. Aus dem Tubulus führt ein Glasrohr abwärts, ist dann nach oben gebogen und in eine feine Spitze ausgezogen. Der etwa 20 Cm. hohe Wasserstrahl geht in etwas schiefer Richtung aufwärts, um nicht gerade auf dem Wege, auf dem er kommt, zurückzufallen. Unmittelbar über der Ausflufsöffnung ist er bis zu einer Höhe von etwa 3 Cm. völlig cohärent, dann löst er sich in Tropfen auf, welche die parabolischen Zweige bilden. Der Kürze wegen soll der cohärente Theil des Strahles: der Stamm, der aufgelöste: die Zweige heifsen. Dafs der Stamm wirklich ganz cohärent ist, erkennt man daran, dafs ein geladenes Elektroskop sofort entladen wird, wenn man einen mit seinem Knopf verbundenen Draht in denselben einführt. Die Zweige entladen unter gleichen Umständen das

Elektroskop nicht. Nun wird eine Blechplatte, in deren Mitte sich ein kreisrundes Loch (von 5 Mm. Durchmesser) befindet, horizontal so aufgestellt, dafs der Strahl durch das Loch hindurchspringt. Die herabfallenden Tropfen fallen neben dem Rande dieses Schirmes vorüber. Ein Drahtring, welcher mit einem isolirten Conductor leitend verbunden ist, umgiebt den Strahl. Er soll ein für alle Mal negativ elektrisirt seyn. Wird der Schirm so niedrig aufgestellt, dafs das obere Ende des Stammes über demselben herausschaut, während der Ring den Strahl in beliebiger Höhe (etwa 12 Cm. über der Mündung) umgiebt, so wird der Strahl sofort zusammengezogen. Rückt man den Schirm in die Höhe, so dafs der Stamm gänzlich in den elektrischen Schatten kommt, so ist von dieser Zusammenziehung nichts zu bemerken; dieselbe tritt aber sogleich wieder ein, sobald man nun den Ring unter den Schirm bringt. Während diese verschiedenen Anordnungen des Versuches ausgeführt werden, taucht ein mit einem Elektroskop verbundener Draht in das in der Flasche enthaltene Wasser, ein zu einem zweiten Elektroskop führender Draht wird in den oberen Theil des Wasserstrahles eingeführt. Ist der Stamm des Strahles durch den Schirm gegen die Elektricität des Ringes geschützt, so bleibt das Wasser im Gefäfse unelektrisch; der Strahl zeigt keine oder geringe Mengen von negativer Elektricität; in der Nähe des Ringes ist er stärker negativ elektrisch; es werden nämlich Tröpfchen vom Ringe angezogen und wieder abgestofsen, und übertragen so die negative Elektricität direct auf das Elektroskop.

Ist aber der Stamm nicht in den elektrischen Schatten gestellt, so wird das Wasser in der Flasche durch Influenz stark negativ und bleibt so, wenn auch der Ring durch Berührung entladen wird. Die positive Influenz-Elektricität erster Art ist also nicht in leitender Verbindung mit dem Wassergefäfs geblieben, sie ist vielmehr von den Tropfen mit fortgeführt, und darum wird das zweite Elektroskop jetzt

positiv geladen. Wird das Wasser durch eine isolirende Flüssigkeit, z. B. Petroleum, ersetzt, so zeigt keins der Elektroskope das Vorhandenseyn von Elektricität an, der Strahl zeigt aber auch in seiner Gestalt keinerlei Veränderung. Diese Unempfindlichkeit des Strahles isolirender Flüssigkeiten gegen Elektricität hat schon Hr. Reitlinger am Terpentinöl beobachtet, und daraus den Schluſs gezogen, daſs bei diesem die Aufhebung der Adhäsion an die Mündung nicht, wie beim Wasser, stattfinde.

Aus den angegebenen Versuchen läſst sich nun der Vorgang, welcher die Zusammenziehung des Strahles veranlaſst, leicht übersehen. Die äuſsere Hülle des Stammes besteht aus Wassertheilchen, welche durch ihre Reibung an der Mündung einen excentrischen Stoſs erhalten haben: sie rotiren folglich nach auſsen und lösen sich allmählich vom Kerne des Stammes ab, um ihre parabolischen Bahnen zu verfolgen. Wird nun der Stamm durch Influenz positiv elektrisch gemacht, so wird die auf der Oberfläche befindliche positive Elektricität von den abgelösten Tropfen mitgenommen. Jetzt finden sich die inneren unelektrischen Tropfen von elektrischen umgeben, welche dadurch aus ihrer Bahn abgelenkt und der Axe des Strahles genähert werden. Völlig cohärent wird dadurch der Strahl in seinem weiteren Verlaufe durchaus nicht, höchstens rückt das Ende des Stammes ein wenig in die Höhe.

Die Tropfen beschreiben noch immer Parabeln, aber solche mit sehr kleinem Parameter. Wird die Einwirkung des elektrischen Körpers zu stark, so überwiegt die gegenseitige Abstoſsung der Tropfen über die Anziehung nach der Axe hin, und es tritt die hübsche Erscheinung des Auseinanderstiebens des Strahles ein.

Der ganze Vorgang findet also nicht an der Mündung, sondern am Ende des Stammes statt, und damit dürfte die ganze Ansicht von einer Veränderung der Adhäsion durch elektrische Einflüsse widerlegt seyn.

Daſs, wenn der Strahl statt aus einem isolirten Gefäſse,

direct aus der Wasserleitung kommt, die Influenz-Elektricität zweiter Art abgeleitet ist, dafs die Erscheinungen statt durch Influenz-Elektricität auch durch mitgetheilte hervorgerufen werden können, versteht sich von selbst.

Herr Reitlinger hat aber noch einen Versuch beigebracht, nach welchem ein Quecksilberstrahl aus kupfernem Mundstück springend, die Verzweigung zeigt, nicht aber die Wiedervereinigung durch Einwirkung der Elektricität. Leider hat er nichts über die Dimensionen gesagt, in denen er gearbeitet hat. Mir ist es durchaus nicht gelungen, einen deutlich verzweigten Quecksilberstrahl zu erhalten, wiewohl ich mit sehr gut amalgirtem Kupfermundstücke, mit gröberen und feineren, cylindrischen, nach oben oder nach unten konischen Oeffnungen, mit grofsem und kleinem Drucke experimentirte. Wohl aber habe ich mich wieder durch das Elektroskop überzeugt, dafs ein aus einem weiten Mundstücke aufsteigender Strahl bis oben hinauf leitend also cohärent bleibt, während er bei engen Mündungen aus einem Stamm und aus vereinzelten Tropfen besteht, selbst wenn das Mundstück von Glas ist. Die Reibung bringt also auch hier die Theilung hervor. Ein aus einem engen Kupfermundstücke springender Strahl war bis fast an die Mündung in überraschender Weise vollkommen isolirend. Wird einem solchen Quecksilberstrahl ein elektrischer Körper genähert, so lassen sich ganz dieselben Vorgänge beobachten, welche beim Wasserstrahl stattfinden; das Beschatten des Stammendes wirkt ganz ebenso, wie dort. Da ich aber niemals ein merkliches Auseinanderweichen beobachtet habe, so konnte ich auch kein Zusammenziehen sehen: eine Veränderung des Strahles trat vielmehr erst mit dem zweiten Stadium, dem Zerstäuben des Strahles ein. Wenn Herr Reitlinger ebenfalls nur dieses Stadium beobachtete, wiewohl es ihm gelungen war, den Strahl zu verzweigen, so ist die Veranlassung dazu wohl die vorzügliche Leitungsfähigkeit des Quecksilbers, in deren Folge das von der äufseren elektrischen Hülle befreite Stammende schon wie-

der mit gleicher Elektricität influenzirt ist, ehe die Tropfen Zeit gehabt haben, sich der unelektrischen Axe zu nähern. Jedenfalls ist auch beim Quecksilber die ganze Einwirkung der Elektricität nicht am Mundstück, sondern am Stammende des Strahles zu suchen.

VIII. *Ueber die spectroskopische Beobachtung der Rotation der Sonne und ein neues Reversionsspectroskop; von F. Zöllner.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Ber. d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss.)

Einer freundlichen Einladung Folge leistend, begab ich mich in den Pfingstferien nach Bothkamp bei Kiel, um auf der dortigen, für astrophysikalische Untersuchungen glänzend ausgestatteten, Privatsternwarte des Kammerherrn von Bülow diejenigen Untersuchungen in Angriff zu nehmen, über welche ich die Ehre hatte, vor zwei Jahren der Königlichen Gesellschaft bei Vorzeigung meines Reversionsspectroskopes einige vorläufige Mittheilungen zu machen.

Der in Bothkamp aufgestellte und mit einem vorzüglichen Uhrwerk versehene grofse Refractor von Schröder in Hamburg ist nicht nur nach dem Pulkowaer Refractor das gröfste Instrument auf dem Continent, sondern nimmt wahrscheinlich unter allen Refractoren von gleicher Gröfse durch seine hohe optische und mechanische Vollendung den ersten Rang ein. Hr. Dr. H. C. Vogel, der Director der Sternwarte, und Hr. Dr. Lohse als Assistent haben sich, entsprechend den wissenschaftlichen Intentionen des Gründers der Sternwarte, die Aufgabe gestellt, die ihnen in so überaus liberaler Weise zur Verfügung gestellten Mittel vorzugsweise im Dienste der *Astrophysik* zu verwerthen. Als die ersten Früchte dieser verdienstvollen Bestrebungen mögen die folgenden Mittheilungen über die spektrosko-

pische Beobachtung der Sonnenrotation und die obigen Untersuchungen über das Nordlicht von Dr. Vogel betrachtet werden.[1])

Das Reversionsspectroskop hatte für den beabsichtigten Zweck einige Abänderungen erhalten, die sich zum Theil auf die Construction selber, zum Theil auf die Art und Weise der Befestigung am Bothkamper Refractor bezogen. Dieselben waren bei meiner Abreise noch nicht ganz vollendet, so dafs ich mir das Instrument nachschicken lassen mufste. Dasselbe traf am 31. Mai in Bothkamp ein und wurde sofort mit dem Refractor in Verbindung gesetzt. Leider war aber das Wetter während der drei Tage, welche mir für den Aufenthalt in Bothkamp noch übrig blieben, ungünstig. Nur am Abend des 2. Juni gestattete die stellenweis gelichtete Wolkendecke bei tiefem Stande der Sonne wenigstens einen Versuch zu machen. Während ich durch das Spectroskop blickte, stellte Vogel mit Hülfe des Suchers den Refractor auf verschiedene Theile der Sonnenscheibe. Ich beobachtete eine kleine Verschiebung der in beiden Spectren zur Coïncidenz gebrachten Natronlinien, und ohne von der Lage des Spaltes auf der Sonnenscheibe etwas zu wissen, beantwortete ich stets die Fragen von Vogel über den Sinn der Verschiebung in einer der Stelle entsprechenden Weise. Allein schon nach Verlauf weniger Minuten bedeckte sich der Himmel wieder, so dafs ich selbst im Wesentlichen unverrichteter Sache heimkehrte und den HH. Vogel und Lohse mein Instrument zu weiteren Untersuchungen unter günstigeren Verhältnissen überliefs.

Zu meiner Freude erhielt ich bereits nach wenigen Tagen einen Brief vom 9. Juni 1871, in welchem mir Hr. Dr. Vogel Folgendes mittheilt:

»Heute in aller Kürze die Nachricht, dafs wir, Dr. Lohse und ich, gestern die Verschiebung der Linien durch die Rotation der Sonne mit Hülfe des Reversionsspectroskopes

bestimmt und *wiederholt*

gesehen haben. Messungen mit einiger Sicherheit auszu-

1) Letztere sollen nächstens in den Annalen mitgetheilt werden. P

führen, ist bei der jetzigen Einrichtung des Apparates nicht gut möglich. Vor allem müssen die beiden Spectra vollkommen gleich hell, der Spalt aber so *fein* wie nur *irgend* möglich gearbeitet seyn, da die Querlinien bei so feinen Messungen stören.«

Ein zweiter Brief, vom 14. Juni datirt, enthält folgende Mittheilungen:

»Mit meinem Spectralapparat habe ich — nachdem, wie ich Ihnen schon mittheilte, mit dem Ihrigen die Verschiebung der Linien durch die Rotation der Sonne gesehen worden war — mit Anwendung der fünf stark zerstreuenden, im Kreise stehenden Prismen, die ich vorher auf die Gegend bei *F* gestellt hatte, eine Verschiebung nicht nur gesehen, sondern auch ihrer Gröfse nach geschätzt. Die feine Linie hinter *F* (Abstand 1,5 Zehnmilliontel-Millimeter. Siehe Ångström's Atlas) sehe ich etwa *halb* so weit von der *F*-Linie abstehen, als die Entfernung der *Na*-Linien in Ihrem Spectroskop beträgt. $\frac{1}{20}$ dieses Abstandes läfst sich zur Noth noch schätzen. Alle Schätzungen von Dr. Lohse und mir geben nicht ganz 0,1 eines Zehnmilliontel-Millimeters, was eine Geschwindigkeitsdifferenz der Aequatorialränder von etwa 0,7 Meilen entsprechen würde, während in Wirklichkeit die Drehung $2 \times 0{,}27$, also 0,54 Meilen beträgt. Stellte man das Fernrohr auf den Nord- und Süd-Punkt der Sonne, so war *keine* Verschiebung vorhanden, *als auch keine Durchbiegung der einzelnen Theile des Apparates während der Beobachtung*. Der Nachweis der Rotation der Sonne mit Hülfe des Spectroskopes ist demnach als *sicher* zu betrachten. Ich werde übrigens die Versuche mit noch stärkerer Vergröfserung wiederholen.

Ferner ein zweites, nicht weniger interessantes Factum. Bei einigen Nebelflecken (planetarischen), welche nach andern Beobachtern nur drei Linien zeigen, konnte ich noch einige Linien mehr finden; davon ist eine, die ich und Lohse ganz bestimmt gesehen haben, höchst wahrscheinlich mit der *hellsten* Nordlichtlinie zusammenfallend.

Das würde zu merkwürdigen Schlüssen Veranlassung geben.«

Eine genauere Beschreibung dieser und der später angestellten Beobachtungen giebt Hr. Dr. Vogel in Folgendem:

Beobachtungen.

»1871 Juni 9. Mit Hülfe Ihres Reversionsspectroskops wurde die Verschiebung der Linien durch die Rotation der Sonne von Dr. Lohse und mir entschieden gesehen. Es wurden die Versuche auf folgende Weise angestellt:

Während das Spectroskop mit Hülfe des Uhrwerks auf den einen (vorausgehenden) Sonnenrand gerichtet war, wurde die Coïncidenz der *D*-Linien in den beiden übereinanderliegenden Spectren mit möglichster Schärfe bewerkstelligt, darauf wurde das Uhrwerk angehalten und der Moment des Austritts des zweiten (nachfolgenden) Sonnenrandes beobachtet. Deutlich war die Nichtcoïncidenz der *D*-Linien am zweiten Sonnenrande, bei *allen* den sehr zahlreich wiederholten Beobachtungen, wahrzunehmen.

Juni 10 haben wir die Versuche mit unserem sehr stark zerstreuenden Spectroskop von Schröder, welches aus fünf Prismen à vision directe und aus ebensovielen im Kreise stehenden Prismen von sehr schwerem Glase besteht, wiederholt. Das Beobachtungsfernrohr vergrößerte neunmal. Im Brennpunkt desselben befand sich eine feine Stahlspitze, welche auf die *F*-Linie oder auf eine sehr feine Linie, etwas brechbarer als *F* (Wellenlänge nach Ängstr. 4859,17), eingestellt wurde, während das Spectroskop auf den einen Sonnenrand gerichtet war. Spitze und Linie deckten sich nicht mehr, wenn das Licht von Theilen des anderen Sonnenrandes auf den Spalt fiel. Um Durchbiegungen zu vermeiden, wurde die Vorsicht gebraucht, das Fernrohr festzustellen und durch die tägliche Bewegung das Bild der Sonne vor dem Spalt vorübergehen zu lassen. Bei Einstellungen in der Nähe des Nord- und Südpols der Sonne, wo keine Verschiebungen zu erwarten waren, blieb die

Coïncidenz von Spitze und Spectrallinie vollkommen unverändert, und war dies auch ein Beleg dafür, dafs bei geringer Bewegung des Refractors etwa stattfindende Veränderungen im Spectralapparat so gering sind, dafs sie auf die Beobachtung ohne Einflufs bleiben.

Juni 11. Die Beobachtungen wurden in derselben Weise angestellt wie am Tage zuvor. Die Gröfse der Verschiebung der Linien gegen die Spitze im Brennpunkt des Fernrohrs wurde durch zahlreiche Schätzungen festzustellen versucht, indem der Abstand zweier nahe stehender Linien im Spectrum als Einheit angenommen wurde. Unsere Angaben schwankten zwischen 0,010 und 0,015 Mill.-Millim., woraus für die Bewegung eines Punktes des Sonnenaequators eine Geschwindigkeit von 0,42 Meilen in der Secunde folgen würde.

Juni 15. Die Beobachtungen wurden wie früher ausgeführt, nur hatte ich anstatt der Spitze im Beobachtungsfernrohr ein sehr feines Fadenkreuz angebracht und stärkere Vergröfserungen angewandt. Eine 24fache Vergröfserung konnte noch mit Vortheil benutzt werden, es erschienen damit die Fraunhofer'schen Linien überaus scharf. In der Nähe der *F*-Linie und der Gruppe *b* habe ich Schätzungen vorgenommen, aus denen sich für die Gröfse der Verschiebung 0,008 Mill.-Millimeter ergab. Es würde daraus für die Geschwindigkeit der Bewegung eines Aequatorpunktes 0,35 Meilen resultiren. — Auffällig ist es, dafs die Beobachtungen stets eine gröfsere Geschwindigkeit geben, als die aus der bekannten Umdrehungszeit der Sonne berechnete, doch würde es gewagt seyn, irgend welche Schlüsse daraus ziehen zu wollen, da einestheils die Schätzungen sehr unsicher, anderntheils die Wellenlängen der einzelnen Linien im Sonnenspectrum nicht so genau bestimmt sind, dafs die Unsicherheit, gegen die zu bestimmende Gröfse der Verschiebung selbst, verschwindend wird; nur so viel geht aus allen Beobachtungen hervor, dafs eine Verschiebung der Linien durch die Rotation der Sonne als mit Sicherheit nachgewiesen zu betrachten ist.«

Im Anschlufs an diese Resultate, welche, wie man sieht, dem Reversionsspectroskop für die Zukunft eine sehr ausgedehnte Anwendung für quantitative Bestimmungen im Gebiete der spectralanalytischen Untersuchungen versprechen, erlaube ich mir die Construction eines neuen und wesentlich vereinfachten Reversionsspectroskopes mitzutheilen. Ich habe dasselbe bereits bei der Beschreibung des früher angegebenen Reversionsspectroskopes angedeutet[1]), mich aber seitdem von der praktischen Brauchbarkeit derartig überzeugt, dafs jenes Princip mit grofser Leichtigkeit für *alle* spectroskopischen Untersuchungen angewandt werden kann, ohne dafs man, wie bisher, Fadenkreuze, Spitzen oder beleuchtete Objecte zur Bestimmung der Lagenverhältnisse von Linien bedarf.

Die hiezu erforderliche Einrichtung des Beobachtungsrohres *eines jeden Spectroskopes* kann in doppelter Weise hergestellt werden, nämlich:

1. durch das Reversions-Objectiv,
2. durch das Reversions-Ocular.

1. Beschreibung des Reversions-Objectivs.

Das Objectiv des Beobachtungsrohres ist diametral zerschnitten und beide Hälften lassen sich vermittelst Schrauben *nur senkrecht zur* Schnittlinie verschieben, d. h. also nähern oder entfernen. Vor der *einen* dieser beiden Objectivhälften ist ein rechtwinkliges Reflexions-Prisma derartig beweglich angebracht, dafs die Hypotenusenfläche senkrecht auf der zur Schnittlinie parallelen Ebene und bei normaler Einstellung parallel der optischen Axe des Fernrohres steht. Betrachtet man durch ein mit einem derartigen Objective versehenes Fernrohr irgend einen Gegenstand, so erscheint derselbe in einer zur Schnittlinie des Objectives senkrechten Richtung verdoppelt. Es hängt einerseits von den Dimensionen des betrachteten Objectes, andrerseits von dem Abstande der beiden Objectivhälften ab, ob die beiden Componenten des Doppelbildes sich gerade berühren oder über-

1) Diese Berichte, Sitzung am 6. Februar 1869, S. 73.

einandergreifen oder getrennt von einander sind. Gleichzeitig ist aber diejenige der beiden Componenten bezüglich einer zur Schnittlinie senkrechten Axe umgekehrt, deren Strahlen durch das Reflexionsprisma gegangen sind.

Ersetzt man daher das Beobachtungsrohr irgend eines beliebigen Spectralapparates durch ein derartig eingerichtetes Fernrohr und stellt letzteres so, dafs die brechenden Kanten des Reflexions- und Dispersions-Prismas parallel sind, so erhält man bei entsprechend regulirtem Abstande der beiden Objectivhälften zwei dicht aneinandergränzende Spectra bei entgegengesetzter Richtung der Farbenreihe. Da bei nicht parallelen Strahlen die Divergenz oder Convergenz durch totale Reflexion verändert wird, so mufs für solche Fälle zur Herstellung einer gleichen Brennweite der beiden Objectivhälften eine verschiebbare Hälfte einer Linse in dem Beobachtungsrohr angebracht werden.

Wird die Richtung der optischen Axe des Beobachtungsrohres in derselben Weise verändert, wie dieſs zur Beobachtung verschiedener Theile des Spectrums in der Mitte des Gesichtsfeldes gewöhnlich geschieht, so sieht man die Linien beider Spectra nach entgegengesetzten Richtungen durch das Feld wandern und kann auf diese Weise durch Ablesung des Neigungswinkels bei der Coïncidenz *derselben* Linien in beiden Spectren die Lage derselben ganz wie bei Anwendung von Miren im Gesichtsfelde, *aber mit der doppelten Zerstreuungsgröfse und der durch das Princip der doppelten Bilder gesteigerten Genauigkeit ablesen. Differentialbestimmungen kann man aufserdem durch eine sehr feine Verstellung des Reflexionsprismas bewirken.*

2. Beschreibung des Reversions-Oculars.

Der Zweck des Reversions-Oculars und das Princip seiner Wirksamkeit sind dieselben wie beim Reversions-Objectiv. Während jedoch das letztere ein zerschnittenes Objectiv voraussetzt, ist dieſs bei Anwendung des Reversions-Oculars nicht der Fall.

Dasselbe enthält nämlich das bewegliche Reflexionsprisma

in entsprechend verkleinertem Maafsstabe dicht vor der Collectivlinse des Oculars, so dafs das Gesichtsfeld zur Hälfte von diesem Prisma verdeckt erscheint und die beiden Spectra auf diese Weise in entgegengesetzter Richtung nebeneinander beweglich sind. Da hier keine parallelen Strahlen auf das Reflexionsprisma fallen, so ist durch die verschiebbare Hälfte einer Concavlinse zwischen dem nicht vom Prisma bedeckten Theile des Oculars für entsprechende Correction der Brennweiten gesorgt.

Die Schärfe der Berührung der beiden Spectra ist beim Reversions-Ocular eine bei weitem geringere als beim Reversions-Objectiv. Man kann diesen Uebelstand jedoch durch Anwendung einer Cylinderlinse vor dem Ocular zum Theil beseitigen, wodurch die Linien verlängert werden und gleichzeitig die dunkle Trennung verwaschen wird. — Eine derartige Anwendung von Cylinderlinsen unmittelbar vor dem Oculardeckel erlaube ich mir überhaupt allgemein da vorzuschlagen, wo die durch Staub oder sonstige Ungleichheiten des Spaltes entstehenden Querlinien bei feineren Messungen störend wirken. Diese Linien werden hiedurch ganz verwaschen und verschwinden sogar bei nicht allzugrofsen Dicken, während die dazu senkrechten Spectrallinien nichts von ihrer Schärfe einbüfsen.

IX. *Ueber zwei neue Methoden zur Höhenmessung der Wolken;*

von *Dr. Feussner*,

Privatdocent d. Phys. u. Math. an d. Universität Marburg.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsber. d. Gesellsch. z. Beförd. d. gesammten Naturwiss. daselbst.)

Unter den mancherlei zur Höhenmessung der Wolken angegebenen Methoden zeichnen sich zwei Gruppen als praktisch und allgemeiner anwendbar besonders aus. Die eine

derselben umfafst die auf die Benutzung des Wolkenschattens gegründeten, die andere diejenigen Methoden, bei welchen Azimuth und Zenithdistanz einer Wolke von zwei verschiedenen Beobachtungsorten aus gemessen wird. Die übrigen Verfahrungsweisen sind so sehr an bestimmte Bedingungen in Bezug auf Zeit oder Ort usw. gebunden, dafs sie nur verhältnifsmäfsig selten zur Anwendung gelangen können. — Wo Berge über die Wolken emporragen, kann an ihnen, wie an einer Scale, die Höhe derselben abgelesen werden; das ist aber im Allgemeinen nur in Hochgebirgen möglich. — Luftfahrten werden viel zu selten unternommen, als dafs aus den dabei gemachten Beobachtungen allgemeine Resultate in Bezug auf die hier in Betracht kommenden Fragen abgeleitet werden können. — Das Bernoulli'sche Verfahren [1]), aus der Beobachtung der Zeit, wo eine Wolke zuletzt von der untergegangenen oder zuerst von der aufgehenden Sonne beschienen wird, ihre Höhe zu bestimmen, ist auf die Dämmerung beschränkt und dazu ungenau. — Die von Wartmann [2]) angegebene, von Bravais [3]) angewandte Methode, welche auf der Benutzung des Spiegelbilds der Wolke in einem Wasserbecken (Teich, See etc.) beruht, ist eben an das Vorhandensein eines solchen Beckens und (wenn einige Genauigkeit erreicht werden soll) eines mehrere hundert Fufs höher passend gelegenen Observatoriums geknüpft, und bleibt doch immer, wenn nicht ganz besonders günstige örtliche Verhältnisse vorliegen, nur auf einen sehr kleinen Theil des Himmels anwendbar. — Das Verfahren von Dupré [4]) erfordert ebenfalls eine besonders geeignete Oertlichkeit und ist auf einen einzigen Punkt des Himmels beschränkt.

Die Methoden nun, welche zur ersten der oben aufgestellten Gruppen gehören, hängen nicht wie die meisten der

1) Jacob Bernoulli, *Acta erudit.* 1688.

2) *Bulletin de la soc. Vaudoise* No. II. — Pogg. Annalen Bd. LVI. S. 635. (1842).

3) *Nouv. mém. de l'ac. roy. de Bruxelles t.* XVI, 4° *app. p.* 95. (1843).

4) *Annuaire météor, pour* 1851. — E. E. Schmid, Lehrbuch der Meteorologie.

bisherigen von einer besondern Beschaffenheit der Oertlichkeit ab und erfordern keine besonderen Vorkehrungen; dagegen ist bei ihnen allen eine genaue Bekanntschaft mit der Gegend von Seiten des Beobachters, um die Lage des Schattens sicher bestimmen zu können, und eine gute Specialkarte nöthig, um daraus die betreffenden Entfernungen und Winkel mit Genauigkeit entnehmen zu können.

Das erste hierher gehörige Verfahren hat Lambert [1]) angegeben. Er bestimmt zunächst die Geschwindigkeit der Wolken durch Beobachtung ihres Schattens, dann mifst er bei einer Wolke, welche dem zur Windrichtung senkrechten Verticalkreis nahe steht, die Winkelgeschwindigkeit und den Höhenwinkel, setzt voraus, dafs die vorher gefundene Geschwindigkeit auch der zuletzt beobachteten Wolke zukomme, und berechnet aus diesen Daten ihre Höhe [2]). Es ist nun aber offenbar sehr gewagt, den zwei oft weit auseinander liegenden Wolken dieselbe Geschwindigkeit zuzuschreiben, da wir ja wissen, wie häufig Wolken übereinander mit verschiedener Geschwindigkeit, ja oft genug in verschiedener Richtung ziehen. Aber auch aufserdem besitzt die Methode noch mancherlei Fehlerquellen, so dafs nur in seltenen Fällen die wünschenswerthe Genauigkeit zu erreichen seyn wird.

Ein anderes Verfahren rührt von Wrede [3]) her; danach hat man möglichst zu derselben Zeit die Höhenwinkel zweier in demselben Verticalkreis liegender Wolkenpunkte

1) *Nouv. mém. de l'ac. année* 1773. Berlin 1775. p. 44.

2) Dies ist die ursprüngliche von Lambert selbst gegebene Methode; im Lauf der Zeit hat man ihm eine andere untergeschoben, die kaum noch einige Aehnlichkeit mit der beschriebenen besitzt (s. z. B. E. E. Schmid, Lehrbuch der Meteorologie). Danach sollen in zwei auf einanderfolgenden Zeitmomenten die Höhenwinkel *einer in einem Verticalkreise des Beobachters ziehenden* Wolke gemessen und zugleich die Verschiebung ihres Schattens beobachtet werden. Unter der Voraussetzung, dafs die Wolke sich in der Zwischenzeit horizontal fortbewegt habe, ist es dann möglich, ihre Höhe zu bestimmen. Auch diese Methode wird durch vielfache ihr anhaftende Fehlerquellen ungenau und ist nur auf einen einzigen Verticalkreis, den der Windrichtung, beschränkt.

3) Pogg. Ann. Bd. VII, S. 308. (1826).

zu messen und zugleich die Lage der entsprechenden Punkte des Schattens aufzuzeichnen. Durch diese Messungen sind in dem Dreiecke, dessen Eckpunkte durch die zwei Wolkenpunkte und den Beobachter gebildet werden, die Winkel und eine Seite bekannt, man kann folglich die Höhe der Wolke leicht berechnen. Auch bei dieser Methode hat man keine grofse Genauigkeit zu erwarten. Denn dadurch, dafs zugleich zwei Punkte der Wolke und des Schattens beobachtet werden müssen, wird die Aufmerksamkeit zersplittert und die Messung erschwert. Dazu wird meist — als weitere Quelle von Ungenauigkeiten — in dem aufzulösenden Dreieck ein sehr spitzer Winkel vorkommen, denn im Allgemeinen sind Wolken von kleinem Durchmesser zu diesen Messungen am geeignetsten, da man bei ihnen leichter als bei grofsen diejenigen Punkte des Schattens auffindet, welche bestimmten Stellen der Wolke entsprechen. — Ferner wird die Anwendbarkeit des Verfahrens, das allerdings nicht wie das vorige blos auf eine bestimmte Himmelsgegend beschränkt ist, dadurch beeinträchtigt, dafs die beiden betreffenden Wolkenpunkte in demselben Höhenkreis liegen müssen, indem es öfter bei sonst ganz geeigneten Wolken nicht gelingt, zwei solche Punkte nebst den entsprechenden des Schattens aufzufinden.

Die letzte hier zu erwähnende Methode [1]) wird von Brandes [2]) kurz angedeutet und ist sehr einfach und genau für solche Wolken, die sich im Vertical der Sonne befinden. Man beobachtet danach den Höhenwinkel der Sonne und eines Wolkenpunktes und aufserdem die diesem letzteren entsprechende Stelle des Schattens, dann hat man unter der angegebenen Bedingung in dem Dreieck, dessen Ecken Beobachter, Wolke und Schatten sind, den Winkel und eine Seite bestimmt und kann die Höhe der Wolke berechnen.

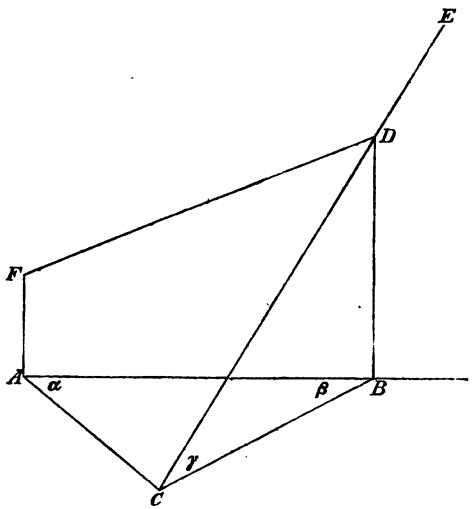
1) Ein von Arago *Compt. rend.* T. XI. p. 323 angegebenes Verfahren lassen wir unberücksichtigt, da es an Genauigkeit den angeführten nachsteht und auch nur für Beobachtungen auf der See bestimmt ist, wo fast alle anderen nicht angewandt werden können.

2) Beiträge zur Witterungskunde S. 336. (1820).

Dies sind die bisher auf die Benutzung des Schattens gegründeten Methoden zur Bestimmung der Wolkenhöhe. Im Folgenden füge ich ihnen eine neue bei, von der man, wie ich hoffe, finden wird, dafs sie nicht unwesentliche Vorzüge vor den bisherigen besitzt. Während diese nämlich nur in einem einzigen Verticalkreis anwendbar sind, oder (Wrede'sches Verfahren) durch die Beobachtung zweier Wolkenpunkte in *demselben* Vertical erschwert werden, ist meine Methode auf den ganzen Himmel mit Ausnahme des Verticals der Sonne anwendbar und erfordert nur sehr einfache Beobachtungen an *einem* Wolkenpunkte. Während ferner für die sämmtlichen bisherigen Verfahrungsweisen ein Winkelmessinstrument nothwendig ist, bedarf ich nur einer guten Taschenuhr und eines einfachen Lothes, welches durch einen an einen Bindfaden befestigten Stein leicht hergestellt werden kann. Dadurch ist eine grofse Bequemlichkeit in der Anstellung der erforderlichen Beobachtungen erreicht, die nun ohne alle Vorbereitungen bei gelegentlichen Spaziergängen, wo man ein geeignetes Stück der Gegend überblickt, vorgenommen werden können. Endlich geht aus der unten folgenden Untersuchung der Genauigkeit der Methode hervor, dafs sie alles leistet, was man von solchen Beobachtungen irgend verlangen kann. Jedenfalls werden ihr auch in dieser Beziehung die bisherigen auf die Benutzung des Schattens gegründeten Verfahrungsweisen (vielleicht mit Ausnahme der Brandes'schen) nicht gleichkommen.

Die Grundlage meiner Methode ist nun die Bemerkung, dafs die Wolke den Durchschnittspunkt ihres Verticalkreises und der durch Sonne, Wolke und Wolkenschatten gehenden Geraden bildet. Man hat daher den Ort der Wolke, wenn man die Lage dieser Ebene und dieser Geraden bestimmen kann. Die hierzu nöthigen Beobachtungen sind folgende. Nachdem man in einer Wolke und ihrem Schatten zwei zusammgehörige Punkte aufgefunden hat, notirt man zunächst die Lage des Schattenpunkts; am besten ist es zu diesem Zweck, dieselbe unmittelbar in eine Specialkarte der

Gegend einzutragen; aufserdem genügt es aber auch, mit ein paar Strichen die Lage des Schattens in Bezug auf bekannte Gegenstände aufzuzeichnen. Sodann mifst man das Azimuth des Wolkenpunktes. Hierzu dient das Loth, das man entweder mit der Hand halten, oder besser vor der Beobachtung an einem Baum oder einem anderen passenden Gegenstand aufhängen kann. Man bringt den Faden des Loths mit dem Wolkenpunkt zur Deckung und beobachtet irgend einen bekannten Gegenstand, der ebenfalls vom Faden geschnitten wird, dann liegen dieser und der Wolkenpunkt in einer verticalen Ebene, deren Lage durch den bekannten Gegenstand bestimmt ist. Endlich notirt man die Zeit. Zu diesen Beobachtungen bedarf man bei einiger Uebung kaum einer Secunde, vorausgesetzt natürlich, dafs man die Aufzeichnungen nach Beendigung derselben vornehme.



Wie man hieraus die Höhe der Wolke finden könne, lehrt eine einfache Betrachtung. In der Figur sey *D* der beobachtete Punkt der Wolke, *C* sein in der Ebene liegender Schatten, also *CDE* die Richtung nach der Sonne; *B* sey die senkrechte Projection von *D* in die Ebene; *F* stelle den

Standpunkt des Beobachters und A seine Projection auf die Ebene vor. Es handelt sich nun um die Bestimmung der Höhe BD. Nun ist aber

$$BC = CB \,.\, \mathrm{tg}\gamma, \text{ und da}$$

$$CB = AC \,.\, \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}, \text{ so folgt}$$

(A) $$BD = AC \,.\, \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}\, \mathrm{tg}\gamma.$$

Die auf der rechten Seite dieser Gleichung stehenden Gröfsen können aber aus den Beobachtungen leicht abgeleitet werden. Die Gröfse und Richtung der Geraden AC ergiebt sich sofort, da wir die Lage ihrer Endpunkte A und C kennen; durch die beobachtete Zeit ist der Stand der Sonne, also auch ihr Azimuth und ihre Höhe bestimmt, wir kennen somit die Richtung der Linie CB und den Winkel γ; durch die Beobachtung mit dem Loth haben wir endlich die Lage der Ebene $ABDF$ und dadurch die Richtung der Linie AB bestimmt; es sind also die Richtungen der Winkel α und β und damit diese selbst bekannt. — Natürlich braucht sich der Wolkenschatten nicht, wie wir hier der Einfachheit wegen angenommen haben, in einer Ebene zu befinden, er kann auf einem Berg — selbst höher als der Standpunkt des Beobachters — liegen; die Formel (A) giebt immer die Höhe der Wolke über dem Ort ihres Schattens.

Ein Urtheil über die Genauigkeit der Methode kann man sich leicht folgendermaafsen bilden. Den Winkel γ und die Richtung der Linie CB kann man mit Hülfe einer guten Uhr bis auf Bruchtheile einer Minute genau bestimmen; wir wollen daher, da andere bedeutend gröfsere Fehlerquellen vorhanden sind, die aus einer Ungenauigkeit hierin entstehende vernachlässigen. Bezeichnet man ferner das Verhältnifs des in der Bestimmung von AC begangenen Fehlers zu der gefundenen Zahl mit d, den Fehler in der Richtung von AC mit δ_1 und den von AB mit δ_2, so erhält man nach Formel (A) für die wahre Höhe der Wolke:

$$CD = AC(1+d)\frac{\sin(\alpha+\delta_1+\delta_2)}{\sin(\beta-\delta_2)}\,\mathrm{tg}\gamma.$$

Stehen gute Karten zur Disposition, wie das für den Regierungsbezirk Kassel in der Niveau-Karte des Kurfürstenthums Hessen (Maafsstab $\frac{1}{25000}$) in vorzüglicher Weise der Fall ist, so kann man die Länge von AC recht wohl als auf $\frac{1}{2}$ Proc. genau bestimmt ansehen; δ_1 schätze ich unter diesen Umständen höchstens zu $\frac{1}{4}^0$ und δ_2 zu $\frac{1}{2}^0$. Mit Einsetzung dieser Zahlenwerthe in die obige Gleichung findet man nach einiger Umformung, dafs der bei der Höhenbestimmung möglicherweise begangene Fehler kleiner ist als $\left(0{,}005 + 0{,}0013 \frac{\sin(\alpha+\beta)}{\sin\alpha \,.\, \sin\beta}\right)$ des gefundenen Werths. Es ist also vortheilhaft, wenn die Summe von α und β nahe gleich π und keiner der beiden Winkel gleich spitz ist.

Hier einige Beispiele.

Am 14. Juni d. J. Morgens zwischen 9 und 10 Uhr machte ich auf einem Berg bei Marburg einige Beobachtungen nach der angegebenen Methode, aus welchen sich folgende Werthe für die in (A) vorkommenden Gröfsen ergaben (die Längenangaben in rheinl. Fufsen):

	I	II	III	IV	V
AC	4440′	5628′	3120′	15552′	4968′
α	38° 0′	29° 30′	76° 25′	12° 57′	40° 68′
β	63 37	68 28	76 5	80 51	90 48
γ	47 59	48 33	49 7	51 3	52 22

Hieraus ergiebt sich die Höhe der Wolken

für Beob. I zu 3387′ üb. ihrem Schatten; zu 3957′ üb. d. Meer
» » II » 3007 » » » » 3577 » » »
» » III » 3685 » » » » 4252 » » »
» » IV » 4367 » » » » 4922 » » »
» » V » 4193 » » » » 5003 » » »

Die Schatten der vier ersten Wolken lagen in der Ebene des Lahnthals, die der fünften auf dem gegenüberliegenden Schlofsberg.

Berechnen wir nun die Gröfse des möglicherweise be-

gangenen Fehlers nach der oben aufgestellten Formel, so finden wir denselben

für	Beobachtung	I	kleiner	als	2,8 Proc.
»	»	II	»	»	3,3 »
»	»	III	»	»	1,1 »
»	»	IV	»	»	6,4 »
»	»	V	»	»	2,0 »

Sehr deutlich tritt in diesen Zahlen, die übrigens wahrscheinlich bei weitem nicht erreicht werden, der schädliche Einfluſs des kleinen Winkels von 12° 57′ in der vierten Beobachtung hervor. Dagegen zeichnet sich die dritte Beobachtung, in welcher die Summe von α und β die gröſste und auch jeder Winkel einzeln groſs ist, vortheilhaft vor den übrigen aus.

Die vorgeschlagene Methode hat aber bei allen Vorzügen und aller Bequemlichkeit ihrer Ausführung doch gewisse Mängel mit den andern zu derselben Gruppe gehörigen gemein. Sie kann nur bei einer bestimmten Himmelsbeschaffenheit und bei Wolken angewandt werden, die dicht genug und scharf genug begränzt sind und niedrig genug schweben, um leicht kenntliche Schatten zu werfen.

Diese Mängel sind bei der zweiten der eingangs erwähnten Gruppen vermieden; freilich sind bei derselben auch gröſsere Hülfsmittel nöthig. Es gehören hieher die Methoden von Riccioli [1]), Kämtz [2]) und Pouillet [3]). Riccioli schlug vor, daſs sich an den Endpunkten einer im Verticalkreis des Wolkenzugs gemessenen Standlinie zwei Beobachter aufstellen und zu gleicher Zeit die Höhenwinkel eines in demselben Vertical befindlichen Wolkenpunktes messen sollten. Daraus lieſse sich offenbar leicht die Höhe finden. Allein das Verfahren hat seine groſsen Schwierigkeiten, denn ist die Standlinie klein, so wird die Messung leicht sehr ungenau, ist sie groſs, so wird es den Beobachtern schwer,

1) *Almagestum novum T. I, p.* 82 (1651),
2) Lehrbuch der Meteorologie Bd. I, S. 381 (1831).
3) *Compt. rend. t. XI, p.* 717 (1840). Pogg. Ann. Bd. LII, S. 41.

sich gehörig zu verständigen. Kämtz versuchte daher die Messungen allein auszuführen. Er maafs den Höhenwinkel einer Stelle der Wolke zunächst an dem einen Ende der Standlinie, begab sich rasch an das andere Ende, bestimmte hier zum zweiten und, an den Anfang zurückgekehrt, zum dritten Mal den Höhenwinkel derselben Stelle; er nahm nun an, dafs sich die Wolke in der Zwischenzeit mit gleichförmiger Geschwindigkeit fortbewegt habe und berechnete daraus den Höhenwinkel, welchen zur Zeit seiner zweiten Beobachtung die Wolke in Beziehung auf den ersten Punkt wahrscheinlich gehabt hatte. Dafs diefs aber bei einer irgend erheblichen Länge der Standlinie, wie sie bei diesen Messungen doch genommen werden mufs, ein äufserst unzuverlässiges Verfahren ist, liegt auf der Hand. Pouillet suchte den Uebelständen des Verfahrens von Riccioli in anderer Weise abzuhelfen. Nach ihm »mifst man an einem geeigneten Ort in der Ebene eine Standlinie von etwa 1000 Met. Länge und stellt an beiden Enden derselben einen Theodoliten auf, dessen in verticaler Ebene bewegliches Fernrohr mit genau auf dessen Axe lothrecht aufgerichteten, von ihr gleichweit abstehenden Dioptern versehen ist, weil das Fernrohr selbst wegen Kleinheit des Gesichtsfeldes und des Mangels einer scharfen Unterscheidung einzelner Wolkenpunkte sich nicht eignet. Neben jedem Theodoliten befindet sich ein Chronometer, und zur Erleichterung der Operation sind beide Chronometer auf die nämliche Zeit gestellt. Vor jeder Messung kommen beide Beobachter auf der Mitte der Station zusammen, wählen eine der geeigneten Wolken aus und bestimmen an dieser den Punkt, nach welchem visirt werden soll, wozu ein bewegliches Lineal dient, welches am einen Ende ein Fadenkreuz, am anderen eine Platte mit einem kleinen Löchelchen hat. Nachdem der zu messende Punkt und die Zeit, wann auf beiden Stationen beobachtet werden soll, verabredet worden ist, begiebt sich jeder schnell und ohne den gewählten Punkt aus dem Auge zu verlieren, um etwaige Veränderungen zu bemerken, an seinen Theodoliten, nimmt die Messung vor,

stellt den Theodolit zur vorher bestimmten Zeit fest, und zeichnet die Zenithdistanz und den Azimuthwinkel des bezeichneten Punktes auf[1]).

Diese Methode ist jedenfalls die genaueste der bisher angegebenen, aber ihre Ausführung bietet grofse Schwierigkeiten und erfordert sehr kostbare Hülfsmittel, die wohl nur selten zu einer längeren Beobachtungsreihe zur Verfügung stehen dürften. Zunächst wird man in Wirklichkeit die angenommene Länge der Standlinie (1000 Meter) bedeutend reduciren müssen, wie aus Pouillet's eigenem Versuch, den er zur Prüfung seiner Methode anstellte[2]), hervorgeht. Er fand es wegen der Veränderlichkeit der Wolken nicht möglich, eine längere Basis als von 600 Met. anzuwenden, obgleich er Wagen zum schnellen Transport der Beobachter benutzte. Nun spricht er zwar davon, wenn man die Standlinie auf eine Eisenbahn verlege und statt der Wagen zwei Locomotiven anwende, um sich von der Mitte der Basis nach ihren Endpunkten zu begeben, dafs man dann eine viel gröfsere Entfernung wählen könne; aber es ist wohl kaum sehr wahrscheinlich, dafs einmal einem Physiker solche Hülfsmittel zu diesen Beobachtungen zu Gebote stehen werden. — Die Chronometer, die Pouillet verlangt, würden sich wohl durch zwei gute, genau mit einander verglichene Taschenuhren ersetzen lassen, aber die Theodolite müfsten jedenfalls beibehalten werden, da es bei der Kleinheit der Standlinie auf äufserste Genauigkeit in den Winkelbestimmungen ankommt; so würde z. B. ein Fehler von ungefähr 2 Minuten hierin bei den Beobachtungen Pouillet's, die eine Höhe von etwa 36000 Fufs ergaben, schon einen Fehler von 1000 Fufs im Resultat bewirken. — Unter diesen Umständen ist es wohl nicht auffallend, dafs nach dem einen Pouillet'schen Prüfungsversuch, soviel ich weifs, niemals wieder die Höhe der Wolken auf diese Weise gemessen worden ist.

Die Schwierigkeiten, welche alle zu dieser Gruppe ge-

1) Munke in Gehler's phys. Wörterbuch Th. X, S. 2201.
2) Pogg. Ann. Bd. LII, S. 51.

hörigen Methoden bisher in der Anwendung gefunden haben, hoffe ich nun bei dem folgenden Verfahren beseitigt zu haben. An zwei Orten, deren gegenseitige Entfernung bekannt ist, werden photographische Apparate aufgestellt. Zur Messung der tieferen Wolken werden wohl 2 bis 3000 Fuſs, für die höheren ½ bis 1 bis 2 Stunden und für die höchsten Cirri etwa 3 Stunden die passendsten Entfernungen seyn. Die Apparate werden in genau bekannter Neigung gegen den Horizont und Richtung gegen die Himmelsgegenden aufgestellt und dann in vorher verabredeten Zeitpunkten an beiden Orten photographische Aufnahmen der Wolken gemacht. Aus der Stelle, an welcher in einer solchen Aufnahme ein bestimmter Wolkenpunkt erscheint, kann man nun sein Azimuth und seine Zenithdistanz bestimmen, und wenn er sich auf zwei gleichzeitig gemachten Aufnahmen vorfindet, sind die Werthe derselben für die beiden Beobachtungsorte gefunden und daraus kann leicht die Höhe berechnet werden. Die Einzelheiten halte ich vorläufig noch zurück, da ich bisher noch keine Gelegenheit gehabt hatte, sie praktisch zu erproben. Die Vorzüge des Verfahrens springen aber sofort in die Augen. Es ist hier keine Verabredung über einen zu beobachtenden Wolkenpunkt nöthig, und die Stationen können in beliebiger Entfernung genommen werden; damit sind die beiden Hauptschwierigkeiten der bisherigen Methoden beseitigt. Aufserdem sind zwei photographische Apparate weit leichter zu beschaffen als zwei Theodoliten und nicht so sehr Beschädigungen ausgesetzt. Vorkehrungen zu rascher Communication sind ganz überflüssig.

X. *Ein einfacher Thermoregulator; von Prof. E. Reichert in Freiburg (Baden).*

Das Princip dieses Regulators besteht darin, dafs das sich in Folge der Erwärmung ausdehnende Quecksilber die Zuflufsöffnung des zur Heizung dienenden Leuchtgases regulirt,

resp. verschliefst. Figur 6, Taf. VI stellt den Apparat in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Gröfse vor; *C* ist das mit Quecksilber gefüllte Gefäfs, dessen Thermometerröhre nach oben sich zu einem Cylinder erweitert. In diesem Cylinder ist das Gaszuflufsrohr *A* eingeschmolzen und reicht bis an die Stelle, an der die Erweiterung der Thermometerröhre beginnt; dasselbe hat bei *a* eine äufserst feine Oeffnung. Durch die Röhre *B*, welche an den Cylinder angesetzt ist, strömt das Gas nach dem Brenner ab. Fig. 7, Taf. VI zeigt die Zusammenstellung des Apparates zur Erwärmung einer Flüssigkeit in einer Kochflasche auf constante Temperatur.

Die Wirkung des Regulators ist leicht ersichtlich. So lange das Quecksilber sich noch in der Thermometerröhre befindet, strömt das Gas ungehindert nach dem Brenner ab und die Erwärmung nimmt zu; dadurch steigt das Quecksilber allmählig in die Erweiterung, beginnt dort das Gas abzusperren und gelangt erst zur Ruhe, wenn die Wärme, welche durch das verbrennende Gas dem zu erwärmenden Gefäfse zugeführt wird, gleich ist der von letzterem an die Umgebung abgegebenen Wärmemenge. Damit bei zu raschem Erhitzen und darauf erfolgender vollständiger Verschliefsung die Gasflamme nicht erlösche, ist bei *a* die feine Oeffnung angebracht, durch welche das Erhaltungsflämmchen gespeist wird. — Um auf bestimmte constante Temperatur bequem einzustellen, ist an der Thermometerröhre seitlich eine weitere mit Quecksilber gefüllte, am anderen Ende mit einer leicht beweglichen Schraube *S* verschlossene Glasröhre angesetzt. Wird die Schraube herausgeschraubt, so sinkt das Quecksilber in der Thermometerröhre und die Temperatur, auf welche das zu erhitzende Gefäfs erwärmt wird, fällt höher aus, im entgegengesetzten Falle niedriger.

Am bequemsten regulirt man in der Art, dafs wenn die constante Temperatur bis auf etwa 2° erreicht ist, man dieselbe sehr langsam ansteigen läfst, und wenn dieselbe eingetreten, mit der Schraube das Quecksilber so weit hinaufdrückt, dafs die Flamme eben anfängt kleiner zu werden.

Mit derartigen Regulatoren habe ich beliebige Wasser-

und Luftmassen Tage lang auf einer Temperatur erhalten, die auf ± 0°,1 C. constant sich erhielt und zwar auf allen Temperaturen, welche von 1° an über der höchsten Temperatur des Zimmers lagen. Beizufügen ist jedoch noch, dafs wenn man auf sehr genaue Temperaturinhaltung reflectirt, man gröfsere thermometrische Gefäfse anwenden mufs und in Folge dessen die Temperatur nur sehr langsam steigen darf[1]); soll jedoch die Temperatur nur auf 1° bis 2° constant seyn, so genügen die Gefäfse von der Gröfse gewöhnlicher Thermometerkugeln oder -Cylinder.

Sollen ganz niedere Temperaturen eingehalten werden, so ist die Oeffnung *a* sehr fein zu machen und statt eines Bunsen'schen Brenners ist ein solcher mit feiner Mündung, etwa eine Löthrohrspitze zu verwenden. Aufserdem legt man in diesem Falle, um die Wärmewirkung zu mäfsigen, unmittelbar über das Flämmchen ein Drahtnetz und bringt den zu erwärmenden Körper in einem Abstande von 1 bis 3 Decim. darüber an. Für Temperaturen unterhalb der umgebenden Luft läfst sich mit gleichzeitiger Benutzung des Regulators sehr zweckmäfsig eine Kühlung mit kaltem Wasser vornehmen. Ich habe in einem Zimmer, dessen Temperatur 15° betrug, mit Kühlwasser von 10° den Inhalt der Flasche beliebig lang auf 12° erhalten.

Endlich bemerke ich noch, dafs Herr C. Kramer, Glasbläser hier, dessen Arbeiten überhaupt mit grofser Geschicklichkeit und Genauigkeit ausgeführt werden, diese Regulatoren allen Anforderungen gemäfs zum Preise von 2 Thlr. herstellt.

1) Für diesen Fall habe ich eigenthümlich construirte Thermometer mit Petroleum oder Weingeist angewendet.

XI. *Ueber eine Bestimmungsweise der Dichtigkeit einer Flüssigkeit in einem geschlossenen Raum; von Hrn. F. J. Stamkart.*

(*Arch. néerland d. sciences etc. T. VI. p. 217.*)

Das Verfahren, welches ich beschreiben will, setzt voraus: erstens dafs man die zu bestimmende Dichtigkeit schon angenähert kenne; dafs man in die Flüssigkeit einen (hohlen) Glaskörper hinablasse, dessen mittlere Dichtigkeit die der Flüssigkeit wenig übertrifft; dafs man das Minimum der zur Hebung dieses Körpers in der Flüssigkeit erforderlichen Kraft bestimme; und endlich dafs dieses Kraft-Minimum gemessen werde durch den Magnetismus, welcher auf einen kleinen in dem Glaskörper angebrachten Magnetstab einwirkt.

Sey *ABCD* (Fig. 8, Taf. VI) ein geschlossenes Gefäfs oder Fläschchen, gefüllt bis zum Niveau *EF* mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. *I* ist eine vor der Lampe zugeschmolzene Ampulle, wie man sie gewöhnlich zur Bestimmung der Dichtigkeit mittelst der Wägungsmethode anwendet. Bei dieser Methode mufs die Ampulle mittelst eines dünnen Drahts oder eines Haares an eine der Waagschalen aufgehängt werden. Bei unserem Verfahren dagegen enthält die Ampulle einen kleinen Magnetstab in verticaler Stellung, und aufserdem etwas Quecksilber, damit das eine oder andere ihrer Enden nach Belieben zu unterst in der Flüssigkeit gehalten werden könne.

G und *H* sind zwei Ringe von Kupfer oder besser Platin, zwischen welchem die Ampulle sich bewegen mufs.

Wenn die Ampulle, belastet mit ihrem Magnetstab und ihrem Quecksilber auch nur ein wenig specifisch schwerer ist als die Flüssigkeit, so ruht sie auf dem unteren Ring *H*. So wie sie aber ein wenig leichter wird, stellt sie sich unter den oberen Ring *G*, der sie verhindert bis zur Oberfläche *EF* empor zu steigen und theilweise daraus hervorzuragen.

Gesetzt die Ampulle, deren Gewicht und äufseres Volum bekannt seyn müssen, sey etwas schwerer als die verdrängte Flüssigkeit und ruhe demnach auf dem unteren Ring *H*. Es handelt sich dann darum, die Kraft zu bestimmen, mit welcher die Ampulle auf den Ring drückt.

Zu dem Ende wird lothrecht über der Ampulle und dem darin vorhandenen kleinen Magnet ein gröfserer Magnetstab *M* angebracht, solchergestalt, dafs die anziehenden oder ungleichnamigen Pole einander zugekehrt sind; anfangs mufs der Abstand so gewählt seyn, dafs die magnetische Anziehung nicht hinreicht, die Ampulle von dem Ringe abzuheben. Läfst man nun den Stab *M* langsam herab, so wächst die magnetische Anziehung und kann der Kraft, mit welcher die Ampulle auf den Ring lastet, gleich werden. In diesem Moment übt die Ampulle keinen Druck mehr auf den Ring aus, und wie wenig man auch den Magnet *M* näher bringen mag, fängt sie an zu steigen. Läfst man den Stab *M* in der Stellung, welche man ihm gegeben hat, so fährt die Ampulle fort, mit beschleunigter Geschwindigkeit zu steigen, bis sie gegen den Ring *G* stöfst und derselbe stillsteht. Die Entfernung zwischen den Stäben *M* und *m* ist alsdann um den von der Ampulle zurückgelegten Weg verringert. Wenn man nun den Stab *M* um eine diesem Wege gleiche Gröfse und einen *geringen auch noch so kleinen Ueberschufs* wieder hebt, so begiebt sich die Ampulle wieder hinab, bis sie den Ring *H* erreicht hat.

Der Abstand zwischen beiden Magneten im Moment, da man das Steigen oder das Sinken der Ampulle beobachtet, ist also im ersten Fall *etwas kleiner*, und im zweiten *etwas gröfser* als der *wirkliche Abstand*, bei welchem die magnetische Anziehung gleich ist dem Druck, welchen die Ampulle, in Abwesenheit des Stabes *N*, auf den Ring *H* ausübt.

Hat man die Beobachtung, die übrigens leicht zu wiederholen ist, mit Sorgfalt gemacht, so ist das Mittel aus beiden Abständen nicht merklich verschieden von dem richtigen Abstand.

Der gesuchte Druck der Ampulle auf den Ring *H* wird

also eine Function seyn aus den Abständen, die man zu Anfange der steigenden Bewegung und zu Anfange der sinkenden beobachtet hat.

Der Stab *M* mufs natürlich verschiebbar seyn längs einer getheilten Skale, die gegen die Ringe *H* und *G* eine feste Stellung hat; die übrigen Einrichtungen, die zur Verwirklichung der eben im Princip auseinandergesetzten Idee erforderlich sind, wird man sich leicht vorstellen können.

Das Einzige noch Nöthige ist: dafs man für jeden Abstand zwischen den Mittelpunkten der beiden Magnete *M* und *m* die magnetische Anziehung in *Milligrammen* ausdrücke. Es ist klar, dafs diefs nur durch Versuche zu erreichen ist, die zuvor mit jedem speciellen Paare von Magnetstäben angestellt worden sind.

Die Function, welche die anziehende Kraft des Magnets mit ihrem Abstand verknüpft, ist leicht mit der nöthigen Genauigkeit zu finden.

Sind L und l die halben Abstände der Nord- und Südpole jedes der einzelnen Magnetstäbe und x der Abstand der Mittelpunkte, so wird die magnetische Anziehung mit hinreichender Genauigkeit ausgedrückt durch die Formel:

$$F = A\left\{\frac{1}{(x-L-l)^2}+\frac{1}{(x+L+l)^2}-\frac{1}{(x-L+l)^2}-\frac{1}{(x+L-l)^2}\right\}$$
$$= 24A\left\{1+\frac{10}{3}\frac{L^2+l^2}{x^2}\right\}\frac{Ll}{x^2}+..$$

worin A eine constante Zahl, proportional dem Product der magnetischen Intensitäten beider Magneten. Man kann also, da L und l angenähert bekannt sind, setzen:

$$F = \frac{M}{x^4}+\frac{N}{x^6}+..$$

wo die Zahlen M und N dnrch Beobachtung bestimmt werden müssen.

Zu dem Ende wird man, scheint mir, folgendermaafsen zu verfahren haben.

Man bringt die Ampulle vertical, wie sie sich in der Flüssigkeit stellt, auf eine der Schalen einer Waage und aequilibrirt sie mittelst eines auf die andere Schale gelegten

Gewichts, solchergestalt, dafs die Zunge der Waage kleine möglichst gleiche Oscillationen rechts und links vom Ruhepunkt oder Nullpunkt der graduirten Scale mache.

Unter der Schale, welche die Ampulle einnimmt, bringe man eine Stütze an, welche die Schale eben berührt, ohne sie zu heben; und auch unter der anderen Schale, aber viel niedriger, stelle man eine solche Stütze auf; der Niveau-Unterschied mufs z. B. beinahe gleich seyn dem Abstand, welchen die Ampulle in der Flüssigkeit zwischen den beiden Ringen zu durchlaufen hat.

In diesem Zustand wird die Waage wohl nach Seite der mit Gewicht belasteten Schale ausschlagen können, aber nicht nach Seite der Ampulle.

Man lege nun auf Seite der letzteren ein kleines Gewicht, ein Gramm, ein halbes Gramm oder auch nur einige Milligramme. Wenn man nun die Stütze unter der Schale, die mit der Ampulle und dem hinzugefügten Gewicht belastet ist, nach Bedürfnifs etwas hebt oder senkt, so bewirkt man, dafs die Zunge der Waage genau den Gleichgewichtspunkt angiebt. Hierauf nähert man den Magnet *M* der Ampulle bis zu einem solchen Abstand, dafs die entsprechende Schale zu steigen anfangt; die Waage wird ausschlagen, bis die andere Schale auf ihrer Stütze zur Ruhe gelangt.

Der Abstand zwischen den Mittelpunkten *M* und *m* im Augenblick, da die Ampulle zu steigen beginnt, wird derjenige seyn, bei welchem die magnetische Anziehung gleich ist dem bei der Ampulle aufgelegten Gewicht.

Dieser selbe Abstand kann ein zweites Mal bestimmt werden, wenn man den Stab *M* langsam hebt. Im Moment, da der Abstand zwischen *M* und *m* denselben Werth wiedergenommen haben wird, wird die von der Ampulle eingenommene Schale wieder sinken. — Bei diesem letzten Versuch mufs man jeden Stofs, jede Schwingung und jede Erschütterung der Luft mit gröfster Sorgfalt vermeiden, denn sonst sinkt die mit der Ampulle belastete Schale zu bald, eher als *Mm* die beabsichtigte Gröfse erlangt hat.

Legt man successive verschiedene Gewichte neben der Ampulle auf die Schale, so kann man auf diese Weise die Werthe der magnetischen Anziehung für eine Reihe von gegenseitigen Abständen beider Magnete bestimmen. Ein Temperatur-Unterschied übt vielleicht einigen Einfluſs auf die Resultate, allein dieser Einfluſs kann aus den Beobachtungen hergeleitet werden.

Es braucht wohl nicht gesagt zu werden, daſs die zu diesen Untersuchungen angewandte Waage nicht von Eisen seyn darf. Ebenso wenig dürfen Schneiden und Pfannen von Stahl seyn; am besten ist es, sie von Agat zu nehmen. Hat man indeſs nur eine Waage mit stählernen Schneiden und Pfannen zu seiner Verfügung, so kann man auch durch besondere Versuche denjenigen Einfluſs bestimmen, der aus der magnetischen Einwirkung des Stabes *M* auf die stählernen Theile des Waagbalkens entspringt. Dieser Einfluſs wird übrigens immer sehr klein seyn, wenigstens dann, wenn der Stab *M* mit seinem benachbarten Pol der Schneide der Waage nicht zu nahe kommt.

Statt den Magnetstab *M* oberhalb der Schale zu halten, kann man ihn auch unterhalb anbringen. Sind beide Stäbe *M* und *m* regelmäſsig magnetisirt, so geschieht die Hebung des der Ampulle zugefügten Gewichts durch *Abstoſsung*, sobald sich *M* unter der Schale befindet, bei demselben Abstand, bei welchem die Hebung durch *Anziehung* stattfinden würde, falls *M* sich über der Schale befände.

Man könnte also, um die Magnetkraft auf die Bestimmung der Dichtigkeit einer Flüssigkeit anzuwenden, den Magnetstab unter dem die Flüssigkeit enthaltenden Gefäſs anbringen. In diesem Falle wäre es gut, um Seitenbewegungen der Ampulle zu verhindern, ihr zwischen den Ringen *H* und *G* nur einen kleinen Raum zum Durchlaufen zu geben, da andererseits kein Grund vorhanden ist, daſs dieser Raum eine bedeutende Gröſse habe.

Jedenfalls sieht man leicht die Möglichkeit, die gegenseitige Wirkung der beiden Magnete leicht und vollständig auf experimentellem Wege zu bestimmen. Ein stark mag-

netisirter und in gröfserer Entfernung gehaltener Stab *M* ist einem schwächeren und näheren vorzuziehen.

Die zum Heben oder Senken der Ampulle nöthige Veränderung der Magnetkraft des Stabes *M* könnte auch auf andere Weise als durch Nähern oder Entfernen dieses Stabes bewerkstelligt werden, nämlich durch Schiefstellen desselben. Indefs da daraus eine Kraft entspränge, die dem in der Ampulle befindlichen Magnet eine schiefe Stellung zu geben suchte, so wäre es besser, in diesem Falle zwei Stäbe *M* und *M'* von möglichst gleicher Intensität anzuwenden. Machte man diese Stäbe um eine horizontale Axe beweglich und drehte sie in entgegengesetztem Sinn, so dafs sie gleiche Winkel mit der Verticalen bildeten, so würde die das Heben der Ampulle bewirkende Kraft eine Function des Winkels der Stäbe seyn. Vorläufig scheint jedoch die Anwendung eines einzigen Stabes, der sich längs einer getheilten Scale auf- und abschieben läfst, weil einfacher, den Vorzug zu verdienen.

Der Vorzug, welchen die eben beschriebene Methode vor der directen Wägung der in der Flüssigkeit aufgehängten Ampulle besitzt, besteht zum kleinsten Theil darin, dafs man nicht nöthig hat, einen Faden oder ein Haar durch die Flüssigkeit gehen zu lassen, woran unvermeidlich eine Capillarwirkung stattfindet, sondern beruht hauptsächlich darauf, dafs in dem verschlossenen Gefäfs keine Verdampfung stattfinden kann, was die Gleichförmigkeit der Temperatur der Flüssigkeit begünstigen, und überdiefs die Veränderungen, die gewisse Flüssigkeiten oder Gemenge während der Wägung erleiden könnten, verhindern mufs.

Diese Methode liefert auch das Mittel, die Dichtigkeit einer Flüssigkeit, z. B. des Wassers, bei Temperaturen über ihren Siedepunkt zu bestimmen, was meines Wissen noch nicht geschehen ist. — In diesem Fall mufs man jedoch die eventuellen Veränderungen der Magnetkraft des kleinen Stabes, so wie die mehr oder weniger grofse Compression der Ampulle in Rechnung ziehen. Letztere könnte übrigens aus einem anderen Material als Glas construirt werden.

XII. *Ueber den Ton des Ohrenklingens;* von J. J. Oppel.

(Aus d. Jahresber. d. phys. Vereins in Frankfurt a. M. 1869, S. 93)

Eine allbekannte physiologische Erscheinung ist das plötzliche Erklingen eines Tones, das nicht leicht zu Täuschungen des Urtheils Anlafs giebt, dessen Ursache wir vielmehr schon deshalb sofort in das Gehörorgan selber zu versetzen geneigt sind, weil sich die Wahrnehmung meist deutlich auf *eins* der beiden Ohren beschränkt; ein Umstand, welchem ein alter Volksglaube oder wenigstens Volksscherz in unserer Gegend (und wohl noch in manchen anderen) eine ethische Seite abgewonnen, indem er das »Ohrenklingen« als ein *Anzeichen* deutet, dafs im Augenblicke *über uns geredet* wird, — lobend oder tadelnd, je nachdem das rechte oder das linke Ohr erklungen. Wie der Ton zu erklären sey, — werden vielleicht die Aerzte wissen: ich rede nur von seinen akustischen Eigenschaften.

Der Ton setzt nach meiner Erfahrung meist ganz plötzlich, mit ziemlicher Stärke und in ganz bestimmter Tonhöhe ein, wird allmählich etwas schwächer, und verklingt zuletzt, ohne dabei seine Tonhöhe merklich geändert zu haben, nicht unähnlich dem Verhalten des Klanges einer mit dem Hammer angeschlagenen Uhrglocke. Die Schallintensität ist *verschieden*, zuweilen erschreckend stark, oft leise, manchmal kaum hörbar. Er ist mit Gehörshallucinationen ebensowenig zu verwechseln, wie etwa die Lichterscheinung beim Schlag oder Druck auf das Auge mit einer Gesichtshallucination. Seine Dauer übersteigt selten (obwohl *manchmal*) 10 bis 20 Sekunden und unterscheidet ihn schon dadurch von dem sogenannten »Ohrensausen«, einer noch entschiedener krankhaften Erscheinung, die sich durch einen sehr tiefen brummenden, periodisch wiederkehrenden oder wenigstens anschwellenden und abnehmenden Klang im Ohr auszeichnet.

Ich hatte vor mehren Jahren bei Gelegenheit einer leichten Fieberaffection das in Rede stehende Ohrenklingen öfter als gewöhnlich bemerkt, und an mehren Abenden hintereinander im linken Ohr constant den Ton d^3 wahrgenommen. Es legte mir dieſs die Frage nahe, ob vielleicht das Ohrenklingen überhaupt bei jedem Individuum, oder wenigstens bei jedem Ohr desselben in einer *constanten* Tonhöhe erfolge, und ich nahm mir vor, auf die Sache zu achten, da mir eine physiologische Erklärung des Phänomens von der Bejahung oder Verneinung dieser Frage zum Theil mit abzuhängen schien.

Ich gebe nun hier einstweilen ganz kurz und ohne alle weiteren Folgerungen das Resultat der seitdem an mir selbst gemachten, allerdings nicht sehr zahlreichen Beobachtungen über die Tonhöhe des fraglichen Klangs, indem ich rechtes und linkes Ohr gesondert aufführe, und nur die Fälle berücksichtige, wo ich meiner Sache hinlänglich sicher war. (Die Reihenfolge ist chronologisch, jedoch mit Weglassung des hier unerheblichen Datums der einzelnen Beobachtungen; die erste ist vom 11. Mai 1860, die sämmtlichen übrigen aus den Jahren 1867, 68, 69 und 70 mit sehr verschiedenen Zwischenzeiten).

I. Rechtes Ohr.

1) fis^3, stark
2) gis^3, sehr schwach
3) b^3, stark
4) c^3 —[1], stark
5) e^3 (e^2), stark
6) g^3 —, stark
7) e^3, schwach
8) g^3 (g^2), schwach
9) a^3 +, schwach

II. Linkes Ohr,[2]

1) d^1 (d^2), sehr stark
2) d^3, schwach
3) gs^3, stark
4) h^2 —, stark
5) c^3 +, stark
6) Ein überaus hohes Zischen, schwer bestimmbar
7) g^2 —, stark
8) g^3, stark
9) d^2 +, stark
10) cis^2, schwach
11) d^2, stark
12) cis^2, stark
13) b^1, stark
14) d^2 (d^3), stark
15) e^2, stark
16) es^3, stark
17) f^1 (f^2), schwach
18) as^1 +, sehr stark.

Ich habe damit wenigstens das eine, wenn auch unbedeutende und negative Resultat, dafs der in Rede stehende Ton sicher nicht für jedes Ohr ein *bestimmter* ist, sondern in einem sehr grofsen Spielraum (in den 27 Beispielen) zwischen d^1 und b^3 wechselt. Wo ich den Namen eines zweiten Tones (meist der höheren Octave) in Klammern beigefügt habe, schien dieser *mitzuklingen*; doch war der andere jedesmal der deutlichere und *sicher vorhandene*.

Eine besondere Bemerkung habe ich über das Beispiel I, 6 hinzuzufügen. Es ist mit II, 7 identisch. Ich

1) Das Minuszeichen hinter einer Tonangabe will sagen, dafs der Ton *etwas* tiefer, aber doch dem angegebenen Ton näher lag, als dem in der chromatischen Tonleiter nächstfolgenden tieferen; c^3 — bedeutet demnach einen Ton, der zwischen c^3 und h^2, aber dem ersteren näher lag; ebenso c^3 + einen Ton, der dem c^3 näher kam als dem cis^3, usw.

2) Welches bei mir viel häufiger zu klingen scheint als das rechte.

konnte nämlich bei dem sehr starken und deutlichen Ton, einem sehr knappen g^3, durchaus nicht entscheiden, ob er im rechten oder linken Ohre wahrgenommen ward. Er schien genau *mitten im Kopfe* zu erklingen, hielt dabei ausnahmsweise volle 7 Minuten an und wiederholte sich eine gute Viertelstunde später in ganz gleicher Weise und Tonhöhe mit einer Dauer von fast 5 Minuten. An demselben Abend, wiederum $\frac{5}{4}$ Stunden später, erklang dann, entschieden im *linken* Ohr, das unter II, 8 angeführte ganz reine g^2, etwa eine Minute anhaltend [1]). (In allen übrigen Beispielen war die Dauer eine weit kürzere). In dem Beispiel II, 6 war der vernommene Ton überaus hoch und in Folge davon so unklar, dafs ich ihn nicht genauer zu bestimmen, sondern nur mit dem Zischen eines kleinen Wassertropfens zu vergleichen vermochte, der auf einen heifsen Stein fällt.

Offenbar verschieden von der besprochenen Erscheinung und namentlich von noch weit kürzerer Dauer, aber von ebenso klarer, bestimmter Tonhöhe ist ein anderes subjectives Geräusch, eine Art *Knacken* des Ohrs, welches ich namentlich bei etwas Nasenkatarrh und zwar meist beim Schnäuzen, (beim Beginn und dann wieder gleich nach demselben) vielfach beobachtet habe. Es ist ein ganz hoher,

1) Ich bemerke hiezu, dafs bei mir, wie bei vielen Personen, das linke Ohr alle *objectiven* Töne, um eine eben merkliche Differenz *höher* vernimmt als das rechte Ohr. Man überzeugt sich von dem Vorhandenseyn dieser bekanntlich überaus verbreiteten und natürlich auch in umgekehrter Richtung vorkommenden Ungleichheit der beiden Ohren am Einfachsten und Sichersten, indem man von zwei gleichen oder nahezu gleichen Stimmgabeln, die eine (etwa durch ein Wachströpfchen oder ein auf die Zinke gestülptes und dann gehörig verschobenes, ganz kurzes Stückchen Kautschukschlauch) so weit verstimmt, dafs beide, je eine vor ein Ohr gehalten, den genauen Einklang zeigen. Vertauscht man dann die beiden Gabeln, so wird die fragliche Differenz natürlich verdoppelt und eben dadurch, auch wo sie sehr mäfsig war, um so leichter erkannt. Ist sie bedeutender, z. B. über ein Viertelton, was auch nicht selten vorkommt, so genügt es, einen klingenden Körper (eine Stimmgabel, ein Weinglas, usw.) in rascher Abwechslung bald vor das eine, bald vor das andere Ohr zu halten.

pizzicato-artiger Ton, der dem Laien in der Physiologie ungefähr wie ein Aus- oder Einstülpen des Trommelfells in Folge von Luftdruckdifferenzen vorkommt, — ohne dafs ich behaupten will, er sey ein solches. Ich habe davon nur 7 Beispiele (sämmtlich aus dem April und Mai 1870) notirt; der Ton war in 4 derselben ein (etwas knappes) c^2, in zweien ein h^1 und in einem zwischen h^1 und b^1, so dafs er nicht viel zu variiren scheint, und daher recht wohl durch die Dimensionen eines festen Körpers oder abgeschlossenen Luftraumes bedingt seyn könnte.

XIII. *Ungewöhnliche Ozonbildung.*

Läfst man Wasserstoff, aus einer *feinen* Metallspitze ausströmend, in atmosphärischer Luft *mit einer möglichst kleinen, etwa linsengrofsen Flamme* brennen, so nimmt man deutlich den Geruch nach Ozon wahr. Stülpt man über die kleine Flamme einige Secunden lang ein kaltes und reines Becherglas, so riecht der Inhalt des Glases so stark nach Ozon, wie das Innere einer soeben entladenen Leydner Flasche. Wasserstoff, aus dem reinsten Zink und der reinsten Schwefelsäure bereitet, zur Vorsicht noch durch mehre Reinigungs- und Trockenapparate geleitet, hindert nicht blofs nicht, sondern verstärkt noch das Auftreten des Ozongeruchs. Auch spielt hiebei der Stickstoff keine Rolle, denn beim Verbrennen des Wasserstoffs in *reinem Sauerstoff*, in einem eigens dazu construirten Apparat, tritt dasselbe Phänomen auf (Dr. Pincus, *Agriculturchemische und chem. Untersuch. und Versuche der usw. Versuchsstation zu Insterburg*, Bericht V, Gumbinnen 1867).

1871. ANNALEN No. 12
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXLIV.

1. *Ueber die Spectra einiger Gase in Geifsler'schen Röhren; von A. Wüllner.*

Fortsetzung aus Bd. CXXXVII, S. 337.

Der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Aachen auszüglich mitgetheilt in der Juli-Sitzung 1871.

25.

In ihrer interessanten Mittheilung über Spectra negativer Elektroden sprechen die HH. Kuhn und Reitlinger (diese Annalen Bd. 141) die Vermuthung aus, dafs die verschiedenen in Wasserstoffröhren von mir beobachteten und in meiner ersten Mittheilung über Gasspectra beschriebenen Spectra stofflichen Ursprungs seyen, dafs nicht dem Wasserstoff als solchem verschiedene Spectra zukämen. Gleiches scheinen die Herren Beobachter auch für alle übrigen, auch die von Plücker beobachteten Doppelspectra zu vermuthen, wie es schon früher Ångström (*Spectre solaire* Berlin 1869) für das von Plücker beobachtete Doppelspectrum des Stickstoffs gethan hat. Es ist selbstverständlich, dafs man, so lange nicht zwingende Gründe vorliegen, eine Verschiedenheit der bei einem und demselben Körper beobachteten Spectra anzunehmen, sich für die Unveränderlichkeit des von einem Stoffe gelieferten Spectrums entscheiden wird, obwohl durch die geistvolle Abhandlung des Hrn. Zöllner, über den Einfluss der Dichtigkeit und Temperatur auf die Spectra glühender Gase (im ersten Heft dieses Jahrganges) das Auftreten verschiedener Spectra bei einem und demsel-

ben Körper je nach seiner Dichtigkeit oder Temperatur nicht mehr so auffallend erscheinen kann wie früher. Was nun zunächst das von Plücker beobachtete Doppelspectrum des Stickstoffs angeht, so glaube ich nicht, dafs man dieses anders auffassen kann, als dafs ein und derselbe Stoff in der That zwei wesentlich verschiedene Spectra liefern kann, denn die von mir in meiner zweiten Mittheilung (§ 22) angeführte Beobachtung des Ueberganges des Spectrums erster Ordnung in jenes zweiter Ordnung, läfst kaum eine andere Deutung zu. Wie ich dort erwähnte, zeigt sich in einer Röhre, welche Stickstoff unter dem Drucke von 500^{mm} enthält, beim Durchgange des Inductionsfunkens bald das erste, bald das zweite Spectrum; man kann die Erscheinung füglich als einen Conflict der beiden Stickstoffspectra bezeichnen, und erkennt so auf die sicherste Weise, dafs in den beiden die Helligkeitsvertheilung an unmittelbar benachbarten Stellen eine durchaus verschiedene ist. Da nun hier von einer stofflichen Verschiedenheit nicht die Rede seyn kann, so mufs man dem Stickstoff zwei verschiedene Spectra zuschreiben.

Die von mir in mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllten Röhren beobachteten verschiedenen Spectra entschlofs ich mich erst dann als verschiedene Spectra dieser Stoffe anzuerkennen, als ich keine andern Körper auffinden konnte, welche die beobachteten Spectra lieferten. Ich verglich die gesehenen Spectra mit den bekannten der Stoffe, welche möglicher Weise in die Röhren hätten eindringen können, und da sie mit keinem derselben übereinstimmten, so fafste ich die Spectra als solche des Wasserstoffs und Sauerstoffs auf. An der Vollgültigkeit dieser Prüfung wurde ich zweifelhaft nach Kenntnifsnahme der Abhandlung des Hrn. Watts über die Spectra der Kohle (*Phil. Magazin* October 1869), und durch eine früher von mir übersehene Notiz Plücker's, nach welcher in sehr weit mit der Geifsler'schen Pumpe ausgepumpten Röhren Reste des Kohlenoxydgas-Spectrums auftreten, auf welche ich bei einer Vergleichung der Watts'schen und Plücker'schen

Angaben aufmerksam wurde. Mit diesen Resten hat nämlich das von mir bei dem Sauerstoff beobachtete Bandenspectrum Aehnlichkeit. Da nun die Glashähne der Geifsler'schen Röhren, wenn auch nur mit einer Spur Fett zur vollkommnen Dichtung eingerieben sind, so ist es, wie ich schon damals hervorhob, nicht unmöglich, dafs eine Spur Dämpfe dieses Fettes in die Röhren eingedrungen sey, und dafs diese durch den Sauerstoff oxydirt worden sind. Wenn zunächst dadurch auch nur ein Zweifel daran entstand, ob das in der Sauerstoffröhre gesehene Bandenspectrum in der That dem Sauerstoff angehöre, so entschlofs ich mich doch eine Anzahl kohlenhaltiger Gase, Verbindungen der Kohle mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu untersuchen, um Gewifsheit darüber zu erlangen, ob und welche der gesehenen Spectra etwa auf Kohle zurückzuführen seyen. In Folge meiner Uebersiedlung nach Aachen und der Einrichtung des hiesigen Kabinets und Laboratoriums konnte ich diese Versuche erst im Laufe dieses Sommers durchführen. Das Resultat der Versuche war, dafs die beim Wasserstoff beobachteten Spectra auch jetzt noch als dem Wasserstoff eigenthümlich anzusehen sind, während das Bandenspectrum und das neue Linienspectrum, welche in Sauerstoffröhren beobachtet wurden, im wesentlichen zwei verschiedene Spectra der Kohle sind.

26.

Die Versuche, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Herwig ausführte, wurden im wesentlichen ganz ebenso angestellt, wie die in der ersten Mittheilung beschriebenen, nur war die damals benutzte Sprengel'sche Pumpe durch eine Geifsler'sche ersetzt. Die Röhren, deren capillarer Theil vor dem Spalte eines Meyerstein'schen Spectrometers sich befand, hatten oben und unten ein mit einem Glashahn versehenes Ansatzrohr, deren eines durch eine aus Glas hergestellte Röhrenleitung zur Luftpumpe führte, während das andere mit Zwischenschaltung der nöthigen

Trockenapparate, welche wasserfreie Phosphorsäure und concentrirte Schwefelsäure enthielten, sowie in einzelnen Fällen einer grofsen Waschflasche mit den Apparaten in Verbindung stand, welche die zu untersuchenden Gase entwickelten oder enthielten. Die Dimensionen der benutzten Röhren, besonders die Längen der capillaren Theile, waren bei den verschiedenen Röhren verschieden, anfänglich benutzten wir Röhren, in welchen die Elektroden einen Abstand von 160^{mm}, die capillaren Theile eine Länge von 60^{mm} besafsen, später solche, bei welchen die capillaren Theile nur 15^{mm} lang und die Enden der Elektroden 60^{mm} von einander entfernt waren. Mit Hülfe der Pumpe konnten die Röhren mit den verschiedenen Gasen unter jedem Drucke von dem minimalsten an bis gegen 800^{mm} gefüllt werden, eine obere Gränze, welche bei allen untersuchten Gasen genügte, da entweder schon bei diesem Drucke der Strom nicht mehr durch die Röhre hindurchgeführt werden konnte, oder das Spectrum vollständig continuirlich geworden war. Der Druck, unter welchem das Gas sich befand, wurde bei den kleineren Drucken, bis 100^{mm} an dem Manometer der Pumpe, später an der Pumpe selbst gemessen, welche zu dem Zwecke mit einer Theilung versehen wurde.

Der angewandte Inductionsapparat war ein Rühmkorff'scher der gröfseren Sorte (Preis 1500 Frcs.), dessen Funkenlänge in der Luft, wenn er mit sechs grofsen Elementen getrieben wird, 42 Centim. beträgt. Die in den Inductionsstrom gleichzeitig eingeschaltete Flasche war in den meisten Fällen eine Flasche der Cascadenbatterie, wie sie Hr. Rühmkorff den gröfseren Apparaten beifügt. Zuweilen wurde auch eine etwas gröfsere Flasche angewandt.

Das zur Untersuchung der Spectra benutzte Prisma war eins von schwerem Flintglas aus der Fabrik des Hrn. Merz in München, dessen Dispersionsvermögen noch etwas stärker ist als jenes des früher von mir angewandten Prismas. Sein brechender Winkel beträgt 60° 3′ 30″. Die Lage der einzelnen Theile oder hellen Linien der verschiedenen Spectra wurde stets durch die minimale Ablenkung bestimmt. Zur

Orientirung bemerke ich, dafs die Ablenkungen der drei Wasserstofflinien waren

$$H_\alpha = 61^\circ\ 42'\ 45''$$
$$H_\beta = 65^\circ\ 7'\ 30''$$
$$H_\gamma = 67^\circ\ 24'\ 30''.$$

Darnach ergeben sich als Brechungsexponenten dieser drei Linien:

$$n_\alpha = 1{,}74576$$
$$n_\beta = 1{,}77394$$
$$n_\gamma = 1{,}79268.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen läfst sich die Lage der beobachteten Theile der verschiedenen Spectra mit hinreichender Genauigkeit feststellen.

I. Kohlensäure.

27.

Die Kohlensäure wurde in einem Kipp'schen Apparate aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt; das Gas trat aus dem Apparate in eine grofse Waschflasche um etwaige Chlorwasserstoffdämpfe fortzunehmen, ging dann durch ganz concentrirte Schwefelsäure und strich unmittelbar vor dem Eintritt in die Spectralröhre über wasserfreie Phosphorsäure. Das Spectralrohr selbst war vorher sorgfältig durch Erhitzen, vielfaches Auspumpen und längere Verbindung mit der Pumpe, welche zwei mit Phosphorsäure gefüllte Behälter besitzt, ausgetrocknet. Das zunächst angewandte Spectralrohr hatte ein capillares Rohr von 60^{mm} Länge; der Abstand der Elektroden betrug 160^{mm}.

In einer solchen Röhre bildete sich das Bandenspectrum, welches der Kohlensäure eigenthümlich ist, am besten und vollkommensten aus, wenn der Druck des Gases nur ein sehr geringer ist, so dafs nicht nur der Oeffnungsstrom, sondern auch der Schliefsungsstrom durch die Röhre hindurchgeht; das sich dann entwickelnde Spectrum ist äufserst farbenglänzend und auf das reichste schattirt. Eine etwas genauere Beschreibung dieses Spectrums wird nothwendig

seyn, um den Unterschied des Spectrums der Kohlensäure von dem des Kohlenoxydgases hervortreten lassen zu können, da die Angaben der HH. Plücker und Watts zur Erkennung dieser Unterschiede nicht ausreichend sind, und in den von Hrn. Geifsler gelieferten Röhren das der Kohlensäure eigenthümliche Spectrum nicht immer erscheint.

Das Spectrum der Kohlensäure beginnt im rothen nahe vor H_α und zwar ist die Gränze ziemlich scharf bei 61° 37′ zu erkennen; den Beginn bilden drei wenig helle rothe Felder, deren erstes von 61° 37′ bis etwa 61° 47′, das zweite von 61° 49′ bis 61° 58′ und das dritte von 62° 2′ mit von links nach rechts (die weniger brechbare als die linke Seite bezeichnet) abnehmender Helligkeit bis 62° 19′ reicht. Die beiden Zwischenräume zwischen den drei Feldern sind fast ganz dunkel. Auf dem dritten Felde liegt bei 62° 14′ eine helle Linie. An das dritte Feld schliefst sich unmittelbar ein helles, etwa 11′ breites orangegefärbtes Feld, welches durch schöne Schattirungen in fünf etwa gleich breite Unterabtheilungen zerfällt. Nach einer schmalen etwa 3′ breiten dunklen Partie folgt dann ein gelbes bis grünlich gelbes Feld, welches bis 63° 10′ reicht. Das Feld ist reich schattirt und zerlegt sich durch die Schattirungen in drei Partieen, von denen die erstere, dunklere, etwa doppelt so breit ist als die beiden folgenden. Bei 63° 10′ beginnt ein helles gelbgrünes Feld, welches die schon von Plücker im Spectrum der Kohle hervorgehobene feine Schraffirung durch eine Menge sehr feiner nahe zusammenliegender schwarzer Transversallinien zeigt. Dieses Feld soll im Folgenden immer als die gelbgrüne Cannelirung bezeichnet werden; es besitzt eine Breite von etwa 15′. Von da ab folgt bis 63° 36′ ein weniger helles Feld und dann ein reich schattirtes, durch dunklere Partien mehrfach getheiltes Feld, welches bis 64° 7′ reicht. Bei 64° 7′ beginnt ein helles, ebenso wie die gelbgrüne Cannelirung, schraffirtes grünes Feld, welches, wenn auch nicht ganz bis zum Ende schraffirt, eine Breite von etwa 15′ besitzt. Von diesem Felde an ist das Gesichtsfeld nur wenig beleuchtet bis zu 65° 14′,

man kann auf dieser Strecke unterscheiden eine hellere Partie von 64° 30′ bis 64° 36′ von 40′ bis 48′ und eine bei 64° 57′ beginnende mit abnehmender Lichtstärke bis 65° 14′ reichende schön schattirte Partie. Bei 65° 14′ beginnt dann ein schön helles blaues Feld, welches bis etwa 65° 58′ reicht. Der erste etwa 10′ breite Theil dieses Feldes ist ebenso schraffirt wie die gelbgrüne Cannelirung bei 63° 10′ und die grüne bei 64° 7′, im Uebrigen ist das Feld durch breite dunklere und schmaler hellere Partien reich schattirt. Das Gesichtsfeld ist dann auf einer Strecke von 19′ fast dunkel, nur bei 66° 10′ zeigen sich zwei schmale schwach helle Streifen. Bei 66° 17′ nimmt dann eine etwas hellere vielfach schattirte Partie ihren Anfang, welche mit zuletzt sehr geringer Helligkeit bis 66° 32′ reicht. Dort beginnt dann eine helle von links nach rechts abnehmende, etwa 10′ breite Cannelirung, nach welcher das Gesichtsfeld bis 66° 59′ dunkel ist, wo dann eine zweite etwa 20 Minuten breite violette Cannelirung anfängt, auf welcher sich vier Helligkeitsmaxima in ungefähr gleichen Abständen unterscheiden lassen.

In Röhren, deren capillarer Theil 60^{mm} lang war, schlofs hiermit das Spectrum ab; in den kleineren Röhren, mit 15^{mm} langem Capillarrohr, deren Spectrum ein sehr viel lichtstärkeres ist, liefs sich das Spectrum nach der violetten Seite noch weiter verfolgen. Zunächst erkennt man noch eine schwach helle etwa 10′ breite Partie um 67° 30′ herum, dann ein breites von dunklen Streifen durchbrochenes Feld von 67° 45′ bis 68° 14′ und schliefslich sieht man eine schöne violette Cannelirung, welche bei 68° 46′ beginnt.

Bei Anwendung der kleineren Röhre, welche, wie erwähnt, ein viel helleres Spectrum liefert, kann man aufserdem auf den einzelnen oben angeführten hellen Feldern noch weitere Unterabtheilungen erkennen, die im einzelnen anzuführen nicht erforderlich seyn wird, besonders da diese feinere Ausbildung des Spectrums wesentlich von den Dimensionen, auch dem Durchmesser, des capillaren Rohres abhängt. Je enger das capillare Rohr ist, natürlich innerhalb gewisser Gränzen, um so heller, und damit um so

reicher schattirt ist das Spectrum, so dafs eine ganz detaillirte Zeichnung und Beschreibung des Spectrums eben nur für die Spectralröhre gilt, für welche sie entworfen ist.

28.

Das im vorigen § ausführlicher beschriebene Spectrum bleibt mehr oder weniger ausgebildet, bis der Druck des Gases in den Röhren mehrere Millimeter, in den kleineren Röhren bis zu 12^{mm} beträgt. Zuweilen und zwar am meisten nach längerem Durchgehen des Stromes macht es einem anderen Bandenspectrum Platz, welches zwar nur geringe, aber darum doch charakteristische Verschiedenheiten zeigt. Das Spectrum ergab sich später als annähernd gleich dem des Kohlenoxydes. Die Unterschiede zeigen sich hauptsächlich im Orange und im Violetten. Zunächst scheinen die beiden ersten rothen Felder in ein einziges mit von links nach rechts sehr stark abnehmender Helligkeit überzugehen. Das dritte rothe Feld bleibt wesentlich dasselbe, geändert ist das orange gefärbte Feld, welches auch dann bei $62^{0}\ 19'$ beginnt; dasselbe ist nämlich jetzt mit von links nach rechts abnehmender Helligkeit beleuchtet und zeigt genau dieselbe feine Schraffirung, welche in dem vorigen Spectrum die gelbgrüne, grüne und blaue Cannelirung zeigten. Im grünen und blauen zeigt sich kein wesentlicher Unterschied, wenn auch die feineren Schattirungen nicht überall dieselben sind. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich erst wieder in dem violetten Theile. Die zweite violette Cannelirung wird nämlich um $7'$ nach rechts verschoben, in dem früheren Spectrum bei $66^{0}\ 59'$ beginnend, fängt sie jetzt scharf bei $67^{0}\ 6'$ an und reicht bis $67^{0}\ 22'$; das helle Feld bei $67^{0}\ 30'$ verschwindet, und das früher bei $67^{0}\ 45'$ beginnende, bis $68^{0}\ 14'$ reichende, vielfach schattirte, Feld beginnt jetzt bei $67^{0}\ 49'$ und ist gleichmäfsig schwach beleuchtet. Aufserdem scheinen die hellsten Partien, auch der violetten Cannelirungen, mit feinen Linien schraffirt zu seyn, in ähnlicher Weise wie die übrigen Cannelirungen im orange, grün und blau.

29.

Wie oben erwähnt, zeigt sich das eine oder andere der beschriebenen Spectra am ausgebildetsten bei fast minimalen Drucken, es bleibt aber wesentlich ungeändert, wenn der Druck des Gases auf wenige Millimeter steigt. Bei dann weiter zunehmendem Drucke erlischt das Spectrum allmählich mehr und mehr von beiden Enden aus. Der Gang ist bei längerem und kürzerem Capillarrohr wesentlich derselbe, nur bedarf es bei kürzeren gröfserer Variationen des Druckes um Theile zum verschwinden zu bringen, wie bei der längeren Röhre. Es genügt den Gang der Erscheinung bei der kürzeren Röhre zu beschreiben. Zunächst erlöschen bei zunehmendem Drucke die rothen und die äufsersten violetten Felder, so dafs bei einem Drucke von 58^{mm} das Spectrum bei der orange gefärbten Cannelirung, also bei 62° 19′ beginnt und bei der zweiten violetten Cannelirung also etwa bei 67° 20′ endigt. Aufserdem nehmen die zwischen den schraffirten Cannelirungen liegenden hellen Felder rascher an Helligkeit ab, als die Cannelirungen selbst, so dafs das Spectrum in 6 Felder zerfällt, auf deren jedem die Helligkeit von links nach rechts abnimmt. Der Beginn dieser Felder wird jedesmal von der linken Gränze der Cannelirung gebildet, er liegt also bei 62° 19′, 63° 10′, 64° 7′, 65° 14′, 66° 32′ und 67° 6′. Die bei geringeren Drucken auf diesen Feldern vorhandenen Schattirungen treten weniger hervor, nur tritt auf dem ersten grünen Felde bei 63° 36′ noch ein Helligkeitsmaximum, gewissermafsen als eine Zwischencannelirung hervor.

Bei 90^{mm} Druck wird die orange gefärbte und die zweite violette Cannelirung schon äufserst lichtschwach, besonders die erste ist kaum zu sehen, die übrigen hellen Felder sind nur in einer Breite von 10′ hell, dann bis zu dem Beginne des jedesmal folgenden nur schwach beleuchtet, die Schraffirungen auf den hellen Theilen hier kaum mehr zu erkennen.

Druck 120^{mm}. Das Spectrum wird immer lichtschwächer;

alles orange und gelb ist verschwunden, es beginnt bei 63° 10′, die zweite violette Cannelirung ist verschwunden. Die noch übrigen 4 Cannelirungen sind auf eine Breite von etwa 10′ zusammengeschrumpft.

Druck 160^{mm}. Die Verdunklung des Spectrums hat zugenommen, die gelbgrüne Cannelirung bei 63° 10′ ist nur mehr ein schwacher Schein, ebenso die violette Cannelirung bei 66° 32′, die beiden anderen sind schmäler wie vorher.

Die Helligkeit nimmt bis zu einem Drucke von 200^{mm} noch weiter ab, dann nimmt sie wieder zu, aber das Spectrum ändert seinen Charakter, es geht in ein solches zweiter Ordnung über, wie bei niederen Drucken, wenn gleichzeitig in den Inductionsstrom eine Leydener Flasche eingeschaltet ist. Das Spectrum zeigt dann wesentlich die schon von Swan bei seiner Untersuchung der Kohlenwasserstoffspectra (diese Ann. Bd. C) angegebenen Linien. Zunächst treten an Stelle der grünen Cannelirung 4 äquidistante Linien, deren erste indefs nicht mit der früheren Gränze der grünen Cannelirung zusammenfällt, sondern um 6′ nach rechts verschoben ist, also bei 64° 13′ liegt. Der Abstand der einzelnen Linien ist etwa 6′. Die blaue Cannelirung ist ganz verschwunden, rechts von derselben ist statt dessen eine Gruppe von 4 Linien sichtbar, deren erste bei 65° 36′, deren letzte bei 65° 50′ liegt. Diese beiden Liniengruppen sind fast das einzig sichtbare bis der Druck 300^{mm} wird. Dann ist auch die gelbgrüne Cannelirung wieder sichtbar, aber auch in Linien aufgelöst, deren Lage im folgenden, bei Besprechung der Flaschenspectra angegeben wird. Die Linien sind scharf und liegen gewissermafsen auf den Resten der hellen Cannelirungen.

Ohne wesentliche Aenderung bleibt die Erscheinung dieselbe bei zunehmendem Druck, so lange es möglich ist, den Strom durch die Röhren zu führen. Die Gränze des Druckes dafür ist bei der kleinen Röhre etwa 470^{mm}, bei der längeren 380^{mm}. Indefs nimmt bei den höheren Drucken, besonders in der engen Röhre die Helligkeit zu, und der ganze Hintergrund zeigt eine schwache continuir-

liche Beleuchtung, in welcher einzelne Gruppen des Plücker'schen Sauerstoffspectrums sichtbar sind.

30.

Wenn man die längeren Röhren mit Kohlensäure unter minimalem Drucke füllt, die Röhren auch nach der Pumpe hin geschlossen hält, und nun den Inductionsstrom längere Zeit hindurchgehen läfst, so ändert sich das Licht welches die Röhren aussenden, und damit das Spectrum wesentlich. In den weiten Theilen der Röhre, in welchen, wenn die Röhre das §. 27 beschriebene Spectrum liefert, sich schöne grünlich gefärbte Schichtungen auf das blaue negative Elektrodenlicht folgend zeigten, wurde das Licht bläulich weifs und ganz ungeschichtet, in dem capillaren Theil der Röhre, in welchem das Licht vorher fast rein weifs und hell war, wird es bläulich und ziemlich dunkel. In der Röhre hat sich dann etwas Kohle abgeschieden, und der Strom geht nur mehr einseitig durch, wie durch Röhren, in welchen ein stärkerer Druck ist. In dem Spectrum des Lichtes ist alles rothe und gelbe vollständig verschwunden, und das ganze Spectrum reducirt sich auf die Reste der Cannelirungen bei 63° 10′, 64° 7′ und 65° 14′ und allenfalls noch eben sichtbar die erste violette Cannelirung.

Das unter diesen Umständen beobachtete Spectrum stimmt mit den 4 hauptsächlichsten Cannelirungen des in meiner ersten Mittheilung (diese Ann. Bd. 135) beschriebenen in Sauerstoffröhren bei minimalem Drucke auftretenden Bandenspectrums überein; da nun diese Cannelirungen nach den Erfahrungen des vorigen §. augenscheinlich der Kohle angehören, so ist wenigstens dieser Theil des damals beobachteten Spectrums den Spuren der mit dem Sauerstoff in die Röhre eingedrungenen Kohle zuzuschreiben. Der damals elektrolytisch dargestellte und deshalb ozonhaltige Sauerstoff hat wahrscheinlich beim Durchgange durch die mit einer geringen Menge Fett versehenen Hähne eine Spur Kohle oxydirt. Dafs das ganze damals beobachtete Spectrum von Kohle herrührt, läfst sich indefs nicht behaupten.

Denn diesesmal, und dasselbe findet sich bei allen untersuchten Kohleverbindungen, treten als Reste des Spectrums immer nur diese 4 Cannelirungen auf, nicht die damals beobachteten und ihrer Lage nach bestimmten Zwischenfelder. Ob diese hellen Felder dem Sauerstoff angehören, wie überhaupt, welches das Spectrum des ganz reinen Sauerstoffs ist, das läfst sich nur bestimmen, wenn es gelingt, Röhren unter beliebigem Drucke zu füllen, ohne Hülfe einer Pumpe, ja ohne Zwischenschaltung irgend einer gefetteten Hahnverbindung. Denn da die damaligen Versuche mit einer Sprengel'schen Luftpumpe angestellt wurden, so war die einzige Stelle, an der der Sauerstoff mit kohlehaltiger Substanz in Berührung kommen konnte, die Spur von Fett, mit welcher die Hähne der Spectralröhre eingerieben waren.

31.

Nach den bei den früheren Versuchen gemachten Erfahrungen hätte man bei längerem Durchgehen des Stromes nun das auch in der ersten Mittheilung §. 12 beschriebene Linienspectrum erwarten sollen. Ohne gleichzeitige Einschaltung der Flasche blieb indefs das Spectrum ungeändert, das angegebene; wurde aber eine Flasche eingeschaltet, so entwickelte sich ein reiches Linienspectrum, welches dann auch ohne Flasche blieb, wenigstens, wenn man die Entladungen der Flasche längere Zeit durch die Röhre hatte hindurchgehen lassen. Der Strom fand dann in der Röhre einen grofsen Widerstand, die positive Elektrode krümmte sich und begann zu schmelzen; gleichzeitig fand ein merklicher Absatz der Kohle statt. Die Entstehung dieses Linienspectrums beim Einschalten der Flasche machte ganz denselben Eindruck, wie die Entstehung des §. 12 in der ersten Mittheilung beschriebenen Linienspectrums, und die Bestimmung der Lage der Linien ergab auch, dafs das Spectrum wesentlich das damals beobachtete ist, wenn auch jetzt einzelne Linien gemessen werden konnten die damals gesehen wurden, und einzelne in dem früheren Spectrum

gemessene Linien sich hier nicht finden. Die Lage der hauptsächlichsten gemessenen Linien ist folgende

1)	Eine helle gelbe Linie	bei 62° 49′
2)	» » » »	» 62° 51′ 30″
3)	Beginn einer schmalen Gruppe .	» 63° 2′ 30″
4)	Erste einer Gruppe von 4 Linien	» 63° 28′ 30″
5)	Erste einer breiten Gruppe von Linien	» 64° 3′
	Die Gruppe entspringt aus der vorher sichtbaren bei 64° 7′ liegenden Cannelirung: die Linie No. 5 springt vor der Cannelirung auf, die Cannelirung selbst wird zerrissen in eine Anzahl feiner Linien, deren Helligkeit nach rechts hin währt. Die Gränze der Gruppe wird von einer hellen Linie gebildet . . .	» 64° 23′
6)	Helle Doppellinie, Mitte	» 64° 40′
7)	Gruppe von 4 Linien deren erste	» 64° 54′
	Letzte Linie dieser Gruppe . . .	» 65° 4′
8)	Gruppe von Linien, welche durch Zerreifsen der Cannelirung 65° 14′ entsteht, und deren Helligkeit von links nach rechts zunimmt. Erste Linie der Gruppe	» 65° 16′ 30″
	Letzte Linie der Gruppe . . .	» 65° 22′
9)	Gruppe von 3 Linien deren Mitte .	» 65° 58′.

Wie man sieht, liegen sämmtliche Liniengruppen mit Ausnahme der beiden ersten im grün und blau, gerade wie bei dem §. 12 beschriebenen Spectrum; aufserdem ist die Uebereinstimmung der Gruppen 4, 5, 7, 8, 9 mit den damals bestimmten Gruppen I, II, III, IV, V unverkennbar, so dafs es keinem Zweifel unterliegen kann, dafs hier dasselbe Spectrum vorliegt. Zweifelhaft aber kann es zunächst erscheinen, da hier das Spectrum nach dem Abscheiden von Kohle auftritt, ob dieses Linienspectrum der Kohle, oder wie es damals geschah, dem Sauerstoff zugeschrieben wer-

den mufs. Die weiteren Versuche werden indefs zeigen, dafs es der Kohle zugeschrieben werden mufs, da wir es bei der Kohlensäure auch in höheren Drucken im wesentlichen wiederfinden, und da es auch sämmtliche übrige Verbindungen der Kohle zeigen.

32.

Das Spectrum, welches die Kohlensäure liefert, wenn man in den Inductionsstrom gleichzeitig eine Leydener Flasche einschaltet, oder mit der Holtz'schen Maschine die Entladungen einer Flasche mit kleiner Schlagweite durch die Röhren hindurchsendet, ist wenn auch wesentlich dasselbe, doch an Reichhaltigkeit und Ausdehnung sehr verschieden je nach den Dimensionen der Röhren, so dafs eine gesonderte Besprechung der Erscheinungen in den längeren und kürzeren Röhren nothwendig ist.

In den längeren Röhren ist die Flasche erst wirksam, wenn der Druck des Gases auf 6^{mm} gestiegen ist, indefs ist die Wirkung dann noch intermittirend, so dafs das Spectrum ein ganz flatterndes Aussehen bekommt; es erscheint in sehr rascher Folge das gewöhnliche Spectrum und das durch die Flasche geänderte, so das es schwierig ist sie im einzelnen zu unterscheiden. Erst bei einem Drucke von 12^{mm} ist die Wirkung der Flasche continuirlicher. In dem dann erscheinenden Spectrum ist alles roth und gelb verschwunden; das Spectrum beginnt im gelbgrünen bei $63^{0}\ 8'\ 30''$. An Stelle der ohne Flasche bei $63^{0}\ 10'$ erscheinenden Cannelirung bildet sich auf schwach beleuchtetem Grunde eine Gruppe von 5 aequidistanten hellen sehr feinen Linien, die erste derselben liegt bei $63^{0}\ 8'\ 30''$, die zweite bei $63^{0}\ 15'$. Die erste dieser Linien scheint auch schon ohne Flasche da zu seyn und nur wegen Verdunklung des hellen Hintergrundes deutlicher zu werden, deshalb macht es, wenn die Flasche wirkt, ganz den Eindruck, wie wenn die gelbgrüne Cannelirung um $5'$ nach rechts verschoben würde und zerrifs. Von da ab ist das Gesichtsfeld dann dunkel bis zu der §. 27 erwähnten grünen Cannelirung, welche ohne

Flasche bei 64° 7′ beginnt. Wenn die Flasche wirkt, so wird diese Cannelirung um 6′ nach rechts verschoben, so dafs das Gesichtsfeld bis 64° 13′ vollständig dunkel ist. Die Cannelirung zerfällt dann in 4 auf hellem Grunde liegende je 6′ von einander entfernte Linien, oder wie man es auch auffassen kann, in drei helle durch scharfe helle Linien getrennte und begränzte Felder. Weiterhin ist das Gesichtsfeld wieder verdunkelt, die ohne Flasche sichtbare blaue Cannelirung bei 65° 14′ verschwindet vollständig und es erscheint eine Gruppe von 4 Linien, deren erste bei 65° 36′, deren zweite bei 65° 42′ und deren letzte bei 65° 51′ liegt; die letzte scheint eine Doppellinie zu seyn. Die weiterhin im blau und violett liegenden hellen Partien verschwinden vollständig, und statt dessen treten an vorher dunklen Stellen sehr wenig helle Linien und Gruppen auf, die nicht zu messen sind.

Das so mit der Flasche erhaltene Spectrum stimmt sonach überein mit jenem, welches in Drucken von etwa 200^{mm} und weiter auch ohne Flasche erhalten wird, eine Erscheinung, welche analog derjenigen beim Stickstoff ist, wo in höheren Drucken auch ohne Flasche das Stickstoffspectrum zweiter Ordnung entsteht.

Bei zunehmendem Drucke bleibt zunächst die Erscheinung ungeändert, indefs schon bei einem Drucke von 20^{mm} wird der Hintergrund des ganzen Spectrums schwach continuirlich beleuchtet und zwar innerhalb der Gränzen etwa, in welchen das vollständig ausgebildete Spectrum der Kohlensäure ohne Flasche sichtbar ist. Bei 23^{mm} Druck zeigten sich dann auf continuirlich beleuchtetem Grunde neue Linien zunächst noch flatternd, das heifst nur zuweilen aufblitzend, welche gröfstentheils dem §. 31 beschriebenen Spectrum angehören. So tritt zuweilen die 3. Gruppe bei 63° 2′ 30″, die Gruppe 7 bei 64° 54′, einzelne Linien der Gruppe 9 bei 65° 58′ hervor und aufserdem einige schwache Gruppen im violett bei 67° 20′ und 67° 50′. Dazu erscheinen zuweilen einzelne Linien des Plücker'schen Sauerstoffspectrums.

Bei einem Drucke des Gases von 34^{mm} war die continuirliche Beleuchtung des Hintergrundes viel heller, und das Spectrum, welches die Flasche bei 12^{mm} geliefert hatte, war in sofern verschwunden, als die dort erwähnten 3 Liniengruppen nicht mehr sichtbar waren, dieselben waren gewissermafsen in dem heller gewordenen Hintergrunde versunken. Statt dessen traten jetzt constant eine beträchtliche Anzahl Linien des bei minimalem Drucke beobachteten Linienspectrums hervor. Der Lage nach bestimmt wurden zwei Linien bei 63° 2′ 30″ und bei 63° 4′, eine Linie bei 63° 40′ eine Gruppe von Linien, die etwa bei 64° 7′ begann und bis 64° 20′ reichte, wo sie von zwei hellen Linien begränzt wurde, weiter eine Doppellinie bei 64° 40′, eine Gruppe von 4 Linien von 64° 54′ bis 65° 4′, eine Gruppe von 3 Linien von 65° 16′ bis 65° 22′ und 3 Linien, deren Mitte bei 65° 58′ lag. Wie man sieht, sind es fast nur, aber auch fast alle Linien des bei minimalem Drucke beobachteten Spectrums. Zu diesen traten dann besonders im blau und violetten die Gruppen des Plücker'schen Sauerstoffspectrums. So lag die bei 65° 58′ angegebene Gruppe zwischen den Linien der prachtvollen blauen Plücker'schen Sauerstoffgruppe und ebenso war die um H_γ liegende blau-violette Gruppe sichtbar, während die weniger brechbaren Linien des Sauerstoffspectrums nicht constatirt werden konnten.

Die Entladungen der Flasche liefsen sich bis zu einem Drucke von 50^{mm} durch die längere Röhre hindurchsenden. Bei dem letzteren Drucke nur mehr stofsweise, so dafs eine constante Beobachtung nicht mehr möglich war. Im übrigen blieb die Erscheinung wesentlich dieselbe, nur dafs die continuirliche Beleuchtung des Hintergrundes beträchtlich zunahm, und in Folge dessen die sämmtlichen nicht zum Plücker'schen Sauerstoffspectrum gehörigen Linien merklich zurücktraten.

§3.

Auch in den Spectralröhren, deren capillarer Theil nur eine Länge von 15^{mm} besafs, war der Gang der Spectral-

erscheinungen bei Anwendung der Flasche und zunehmendem Drucke im wesentlichen derselbe; die Flasche wirkte regelmäfsig erst wenn der Druck 12^{mm} geworden ist, und dann zeigte sich zunächst dasselbe Spectrum wie in der längeren Röhre, nur mit dem Unterschiede, dafs hier auch eine scharfe rothe Linie unmittelber vor H_α bei 61° 41′ auftrat, die schon H. Watts in dem Spectrum der Kohlensäure angibt. In einer der kurzen Röhren verlief dann die Erscheinung fast ganz ebenso, wie in den längeren Röhren, es tritt ohne wesentliche Aenderung des Spectrums bei Steigerung des Druckes eine continuirliche Beleuchtung des Hintergrundes hervor, auf welchem, während die 3 Gruppen Linien, die zuerst sichtbar sind, immer weniger hervortreten, mehr oder weniger Linien des §. 31 beschriebenen Spectrums und aufserdem noch Linien des Plücker'schen Sauerstoffspectrums sichtbar werden. Der Druck, bei welchem die zuerst sichtbaren 3 Gruppen von Linien verschwinden, ist hier ein höherer: sie sind sichtbar bis zu einem Drucke von etwa 50^{mm}.

In einer zweiten Röhre, deren capillarer Theil dieselbe Länge, aber einen beträchtlich kleineren Querschnitt besafs, war das Spectrum viel heller, und demzufolge war bei Drucken von etwa 20^{mm} das Flaschenspectrum ein viel reicheres. Zunächst erkannte man dort, dafs in ähnlicher Weise wie die gelbgrüne und grüne Cannelirung auch andere Felder des Kohlensäurespectrums in ähnlich äquidistante Linien zerlegt wurden. Zunächst nämlich verschwand bei dieser Röhre das bei 62° 19′ beginnende orange gefärbte Feld nicht vollständig, es blieb, wenn auch sehr verdunkelt, sichtbar, aber dann in ganz ähnlicher Weise, wie die gelbgrüne Cannelirung in 3 auf hellem Grunde liegende äquidistante Linien zerrissen. Ebenso zerreifst eines der hellen Felder, welche zwischen 66° 59′ und 67° 20′ liegen, in zwei Linien, während die übrigen verdunkelt werden, und schliefslich geht aus der bei 67° 49′ liegenden Cannelirung eine Gruppe von 5 Linien hervor, deren erste bei 68° 8′ liegt, und welche in ungefähr gleichen Abständen sich

bis 68° 32′ erstrecken. Aufserdem sind aber in diesem Spectrum die Zwischenräume zwischen den erwähnten Gruppen nicht alle dunkel, und am auffallendsten ist die mittlere Partie des Spectrums im grün und blau beleuchtet. Die bei 64° 13′ beginnende Gruppe von 4 hellen äquidistanten Linien liegt auf einem hellen ebenfalls bei 64° 13′ beginnenden Felde, welches mit wenig abnehmender Lichtstärke bis zu Beginne der Gruppe 65° 36′ reicht, und welches in seiner ganzen Ausdehnung mit sehr feinen Querlinien schraffirt ist, ebenso wie im Kohlensäurespectrum ohne Flasche die gelbgrüne, grüne und grünblaue Cannelirung. Ein ganz ähnliches Feld beginnt in der Liniengruppe, deren erste bei 65° 36′ liegt, bei 65° 46′ und reicht bis etwa 66° 38′, das Feld ist ebenso schraffirt wie das vorige und zeigt aufserdem eine Menge annähernd äquidistanter Linien, welche indefs nicht so hell sind, dafs man sie messen kann,

Bei zunehmendem Drucke bleibt zunächst dieses eigenthümliche aus Linien und Cannelirungen combinirte Spectrum noch sichtbar, dann aber verdunkeln sich die beiden zuletzt erwähnten Felder, so dafs z. B. bei 30^{mm} Druck das bei 65° 46′ beginnende Feld nur mehr ein schwacher Schein ist. Statt dessen zeigt sich der ganze Hintergrund des Spectrums continuirlich, ohne Schattirungen, beleuchtet und auf diesem Hintergrunde sieht man Theile des Linienspectrums bei minimalem Drucke, sowie des Plücker'schen Sauerstoffspectrums. Bei einem Drucke von 60^{mm} beginnt das Spectrum mit der rothen Linie 61° 41′, dann ist es dunkel bis etwa 62°, dort fängt dann eine continuirliche Beleuchtung an, welche bis gegen 68 reicht. Auf diesem continuirlichen Hintergrunde sind von den Linien der Kohlenspectra noch zu sehen der hellste Theil der bei 63° 2′ 30″ beginnenden Gruppe, etwa als Doppellinie bei 63° 3′, ferner die bei 64° 54′ beginnende Gruppe, aufserdem erscheinen im blauen und violetten Gruppen des Sauerstoffspectrums. Zweifelhaft sind im grünen bei 64° 13′ Linien zu sehen.

Von da ab, bei steigendem Drucke, versinken allmählich in dem immer heller werdenden, unschattirt continuirlichen, Hintergrunde die Linien der Kohlenspectra, mit Ausnahme der an der Gränze des Spectrums liegenden rothen Linie 61° 41′, dagegen bildet sich zunächst das ganze Plücker'sche Sauerstoffspectrum aus, dessen Linien sich hell von dem Hintergrunde abheben. So bleibt die Erscheinung bis zu dem Drucke, bis zu welchem der Strom durch die Röhre hindurchgeht, bis etwa 200^{mm}, natürlich mit stark zunehmender Lichtstärke des unschattirt continuirlichen Spectrums.

Von da ab wurde bei noch höherem Drucke das Spectrum durch Entladungen der mit der Holtz'schen Maschine geladenen Leydener Flasche, stets mit kleiner Schlagweite untersucht. Bei 250^{mm} Druck war dann der Beginn des Spectrums die rothe Linie 61° 41′, das Spectrum sehr hell, so dafs die immer bei hohen Drucken auftretenden Natriumlinien schon abwechselnd hell und dunkel erschienen. Die Linien des Sauerstoffspectrums waren im roth und gelb nicht mehr, in den übrigen Theilen des Spectrums nur mehr theilweise zu sehen. Die Beobachtung wurde fortgesetzt bis zu einem Gasdrucke von 470^{mm}. Bis dahin nahm das continuirliche Spectrum sehr an Helligkeit zu, so dafs es wahrhaft blendend wurde, der Anfang lag aber stets in der Nähe der rothen Linie 61° 41′, von der es sich nach links nicht weit ausdehnte, von den Sauerstofflinien wurden immer mehr unsichtbar, und zwar schritt die Unsichtbarkeit von dem weniger brechbaren zum brechbaren Ende fort, so dafs sie wegen zunehmender Intensität des Hintergrundes nicht mehr hervortraten. Die am längsten, ja selbst bei dem höchsten erreichten Drucke in ihren hellsten Linien noch eben sichtbare, Gruppe ist die blaue. Von 350^{mm} Druck an erschienen die Natriumlinien bereits immer dunkel.

34.

Die Spectralerscheinungen, welche mit Kohlensäure gefüllte Röhren je nach dem Drucke des Gases und der Art der Entladung geben, sind nach dem vorigen ziemlich ver-

wickelt. Fassen wir die Resultate kurz zusammen, so können wir, abgesehen von dem Plücker'schen Sauerstoffspectrum, zwei Bandenspectra unterscheiden, zwei Linienspectra und zuletzt das ganz continuirliche Spectrum. Die beiden Bandenspectra erscheinen nur bei Entladungen ohne Flasche vollständig ausgebildet bei geringem Drucke. Bei zunehmendem Druck bleibt von beiden derselbe anfänglich aus sechs, später aus drei Cannelirungen bestehende Rest. Die beiden Linienspectra entstehen sowohl ohne als mit Flasche, das eine wesentlich aus drei Liniengruppen bestehende ohne Flasche bei Drucken die 200^{mm} überschreiten, mit Flasche bei niedrigen Drucken, das zweite ohne Flasche bei minimalem Drucke und mit Flasche bei Drucken, bei welchen die Linien der Kohlenspectra noch nicht in dem hellen Hintergrunde versunken sind. Das continuirliche Spectrum schliefslich bei den höchsten erreichten Drucken. Wie diese einzelnen Spectra zu deuten sind, das ergiebt die Untersuchung der weiteren Verbindung der Kohle.

II. Kohlenoxydgas.

35.

Das zu den Versuchen benutzte Kohlenoxydgas wurde aus Oxalsäure mit Schwefelsäure dargestellt; das entwickelte Gas wurde zur Fortnahme der Kohlensäure durch eine Lösung von Natron in etwa 4 Decimeter hoher Schicht, dann durch drei mit Natronkalk gefüllte Absorptionsflaschen geführt, und schliefslich wurde in das Wasser des Gasometers etwas Aetznatron gebracht. Das Gasleitungsrohr wurde in das Gasometer erst eingeführt, nachdem durch längeres Brennen des entwickelten Gasstromes constatirt war, dafs alle Luft aus den Apparaten entwichen war. Aus dem Gasometer wurde dann das Gas, wie die Kohlensäure durch Schwefelsäure und über wasserfreie Phosphorsäure hin in die Röhre eingeführt. Die Röhren und das Gas waren bei allen Versuchen so ausgetrocknet, dafs in dem Spectrum niemals die Wasserstofflinien sichtbar waren.

Das Spectrum des Kohlenoxydgases war in den längeren

Röhren am Besten ausgebildet, wenn der Druck etwa 5^{mm} betrug, in den kürzeren Röhren konnte der Druck bis auf 12^{mm} gesteigert werden, ohne dafs das Spectrum sich änderte oder merklich lichtschwächer wurde. Das Spectrum erschien dann im Wesentlichen so, wie es § 28 als das zweite in den mit Kohlensäure gefüllten Röhren beschrieben wurde. Die einzelnen hellen Felder fingen genau an denselben Stellen an, und hatten dieselbe charakteristische Schraffirung. Nur in den Schattirungen der weniger hellen Theile der einzelnen Felder zeigten sich geringe Unterschiede, welche indefs ohne eine detaillirte Zeichnung nicht verständlich gemacht werden können, auf welche es indefs bei dieser Untersuchung nicht ankommt.

In der einen der kürzeren Röhren, in jener deren capillarer Theil den geringsten Querschnitt besitzt, liefsen sich auf diesem Spectrum indefs eine Anzahl heller Linien erkennen und messen, welche zum Theil auch bei der Kohlensäure in den verschiedenen Linienspectren beobachtet waren. So werden von dem § 31 beschriebenen Spectrum die Gruppe sichtbar, welche bei 63° 2′ 30″ liegen, die Gruppe ist so hell, dafs die einzelnen Linien ihrer Lage nach bestimmt werden konnten bei 63° 2′ 30, 63° 4′, 63° 6′, 63° 7′; sichtbar war ferner die erste Linie der bei 63° 28′ 30″ beginnenden Gruppe und einige andere. Von dem § 33 beschriebenen Spectrum traten hervor, zwei der auf der grünen bei 64° 7′ beginnenden Cannelirung liegenden aequidistanten Linien, nämlich die erste und zweite, dann die bei 65° 36′ beginnende Gruppe von vier Linien; ebenso erscheint auf der einen der violetten Cannelirung (zwischen 67° 6′ und 67° 22′) bereits eine der schon früher erwähnten Linien bei 67° 17′. Aufserdem erscheinen im Grün noch einzelne Linien, bei 64° 27′, 64° 30′ 30″, 64° 34′ 30″, welche zum Theil später als eine Vervollständigung des § 31 beschriebenen Linienspectrums wiederkehren werden.

Wie hier neben dem Bandenspectrum des Kohlenoxyds schon Theile der früheren Linienspectren auftraten, so zeigte sich besonders in der längeren Röhre dieses Spectrum weni-

stabil. Nach längerem Durchgehenlassen des Stromes durch die Röhre bei dem zur Ausbildung des Bandenspectrums günstigsten Drucke von 5^{mm} ging das Spectrum nämlich in das über, welches die Kohlensäure mit Flasche bei 12^{mm} gezeigt hatte; alles roth und gelb war verschwunden, das Spectrum begann bei der gelbgrünen Cannelirung, welche in die früher beschriebenen aequidistanten Linien zerlegt war; von dieser war durch ein dunkles Feld die ebenfalls in die äquidistanten Linien zerlegte, bei 64° 13′ beginnende grüne Cannelirung getrennt, ferner war sehr schwach das bei 65° 14′ beginnende blaue Feld, aber sehr schön die Gruppe von vier Linien zu sehen, welche bei 65° 36′ anfängt. Weiterhin ist kaum mehr etwas sichtbar.

Das was bei 5^{mm} Druck sich nach längerem Durchgehen des Stromes in der längeren Röhre zeigte, trat bei zunehmendem Drucke des Gases sehr bald sofort ein, wenn der Strom hindurchgesandt wurde. Schon bei 21^{mm} beschränkte sich das ganze Spectrum auf die drei Cannelirungen im gelbgrün, grün und blau, und bei einem Drucke von 46^{mm} war die Erscheinung in der Regel so, wie bei 5^{mm}, nach längerem Durchgehen des Stromes. Nur zuweilen traten momentan die gelbgrüne (63° 10′), die grüne (64° 7′), nicht in die äquidistanten Linien zerlegten, sowie die blaue Cannelirung (65° 14′) hervor, sehr bald verschwanden die Felder wieder und machten den Liniengruppen Platz. Das Spectrum blieb dann dasselbe bis zu einem Drucke von 84^{mm}, der Gränze, bis zu welcher der Strom durch die Röhre hindurchging.

Bei den kürzeren Röhren ist der Gang der Erscheinungen im Wesentlichen derselbe, er liefs sich nur weiter verfolgen, da der Strom hier bis zu weit höheren Drucken durch das Gas zu bringen war, ja auffallender Weise in noch höheren Drucken als bei der Kohlensäure, obwohl bei der längeren Röhre, wenn sie mit Kohlenoxydgas gefüllt war, der Strom viel eher versagte, als wenn sie mit Kohlensäure gefüllt war. Dieses auffallende Verhalten liefs sich nicht aufklären, da nach den Versuchen mit den kür-

zeren Röhren, längere nicht mehr zur Disposition standen. Die früher gebrauchten hatten Sprünge bekommen.

Bei den kürzeren Röhren verschwand roth und gelb erst als der Druck auf 150^{mm} gestiegen war, und damit war das Spectrum wesentlich auf die drei Cannelirungen, gelbgrün, grün und blau sowie schwach die erste violette Cannelirung reducirt, und erst bei einer Steigerung des Druckes auf 250^{mm} machten die Cannelirungen den entsprechenden drei Liniengrupppen Platz. So bleibt das Spectrum mit abnehmender Lichtstärke, bis der Druck 300^{mm} geworden ist. Von da ab nimmt die Lichtstärke wieder zu, es zeigt sich ein continuirlich beleuchteter Hintergrund und das Spectrum dehnt sich nach beiden Seiten aus. So ist bei 350^{mm} Druck das Spectrum schon vom roth an bis in das violette schwach continuirlich beleuchtet und auf diesem Hintergrunde treten die Liniengruppen im Gelbgrünen, Grün und Blau hervor; gleichzeitig zeigen sich aber besonders im Blau und Violett Theile des Plücker'schen Sauerstoffspectrums. Bei 500^{mm} und 550^{mm} trat dann auch die rothe bei 61° 41′ liegende Linie auf, die continuirliche Beleuchtung wurde heller und gleichzeitig verloren die Liniengruppen relativ an Helligkeit, während die Linien des Plücker'schen Sauerstoffspectrums heller wurden.

36.

Die Erscheinungen, welche Kohlenoxyd zeigte, wenn der Druck so minimal wie möglich gemacht wurde, waren dieselben wie bei Kohlensäure, das Spectrum reducirte sich wesentlich auf die Reste der drei oder vier hellen Felder, roth und gelb verschwand vollständig, ein geringer Unterschied zeigte sich nur darin, dafs zuweilen an Stelle der hellen Felder die ihnen entsprechenden Liniengruppen auftraten, jedoch nur bei Anwendung der längeren Röhre. In der kürzeren Röhre blieben die hellen Felder stets ohne Linien.

Ebenso wie bei der Kohlensäure trat auch hier das Linienspectrum des § 31 auf, wenn in den Inductionsstrom

gleichzeitig die Flasche eingeschaltet wurde, niemals ohne Flasche, die Erscheinung war dieselbe in längeren und in kürzeren Röhren; es konnten sämmtliche Linien gemessen, und ihre Uebereinstimmung mit den Linien des § 31 constatirt werden.

Bei diesen Versuchen unter minimalem Drucke wurde in den längeren Röhren besonders sehr viel Kohle abgesetzt, bei einer Versuchsreihe ohne Flasche in solcher Menge, dafs das capillare Rohr ganz undurchsichtig wurde. Um das Rohr dann zu ferneren Versuchen brauchbar zu machen, wurde in dasselbe Luft eingelassen, und durch längeres Hindurchführen des Stromes die abgesetzte Kohle verbrannt. Es war dazu stets ein mehrmaliges Einlassen und Auspumpen der Luft erforderlich. Bei diesen Versuchen zeigte sich dann, wie sehr die Helligkeit des Spectrums der Kohlenverbindungen die anderen überragt, bei gewissen Drucken war in dem Rohr keine Spur des Stickstoffspectrums, selbst nicht in den für Stickstoff so charakteristischen violetten Partien zu erkennen. Dafs dann bei den spätern Versuchen für das Fortschaffen der Luft die gröfste Sorgfalt angewandt wurde, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Es wurde stets mehrfach abwechselnd die Röhre soweit ausgepumpt, bis der Strom nicht mehr durch sie hindurchging und dann bis zu Atmosphärendruck mit trockenem Kohlenoxydgas gefüllt.

Bei höheren Drucken wurde ein solcher Kohlenabsatz niemals beobachtet, es schied sich dann nur etwas Kohle in den weiten Theilen der Röhre ab; die kürzeren Röhren wurden niemals undurchsichtig.

37.

Bei eingeschalteter Flasche ging durch die längere Röhre der Strom nur bis zu einem Drucke von 21^{mm} hindurch, die Erscheinung war dann immer, wie bei 5^{mm} Druck nach längerem Durchgehen ohne Flasche, die gelbgrüne sowie die grüne Cannelirung waren in die äquidistanten Linien zerlegt und an Stelle der blauen Cannelirung trat die bei

65° 36′ beginnende Gruppe von vier Linien, alles Uebrige war ausgelöscht.

In den kürzeren Röhren wirkte bei Drucken unter 40^{mm} die Flasche nur intermittirend und flatternd; wenn sie wirkte, war das Spectrum wesentlich dasselbe wie in der längeren Röhre, nur dafs bei der Röhre mit kleinstem Querschnitt des capillaren Theiles auch die bei der Kohlensäure im violetten Theile sichtbaren Liniengruppen bei 67° 17′ und 68° 8′ sichtbar wurden.

Bei 40^{mm} Druck wirkte die Flasche schon regelmäfsiger, der Hintergrund zeigte sich dann von roth an schon merklich continuirlich beleuchtet, und auf diesem Hintergrunde blieben zunächst die gelbgrüne und grüne Cannelirung in ihre äquidistanten Linien zerlegt, und an Stelle der blauen Cannelirung die Gruppe, welche bei 65° 36′ beginnt. Dazu traten dann flatternd die Linien des Spectrums § 31, von denen gemessen werden konnten die Linien bei 63° 28′ 30″, ferner einige Linien der fünften Gruppe zwischen 64° 3′ und 64° 22′ und die ersten beiden der neunten Gruppe bei 65° 58′. Aufserdem zeigten sich im Violetten schon Theile des Plücker'schen Sauerstoffspectrums. Bei einem Drucke von 60^{mm} traten von dem Spectrum des § 31 noch mehrere Linien auf, so die Gruppe bei 64° 54′, dazwischen tritt dann intermittirend das Plücker'sche Sauerstoffspectrum im Grün und Blau. Dieses intermittirende Auftreten der Sauerstofflinien läfst dann mit Sicherheit erkennen, dafs die bei 64° 54′ liegende Gruppe nicht die Plücker'sche grüne Sauerstoffgruppe vor H_β ist, die Linien des Kohlenspectrums liegen zum Theil zwischen denen des Sauerstoffs, so die erste mitten zwischen der ersten und zweiten des Sauerstoffs. Ebenso greift die blaue Sauerstoffgruppe mit ihrem vorderen Theile in die bei 65° 36′ beginnende Kohlengruppe, so dafs dieselbe neben der sehr hellen Sauerstoffgruppe kaum zu sehen ist. Die continuirliche Beleuchtung des Hintergrundes hat schon sehr beträchtlich zugenommen.

Bei einem Drucke von 82^{mm} hat die unschattirt continuirliche Beleuchtung schon so weit zugenommen, dafs von

den Linien der Kohlenspectra nur kaum noch etwas sichtbar ist, nur zuweilen scheint die in ihre äquidistanten Linien zerrissene grüne Cannelirung sichtbar zu seyn. Auf dem hellen Hintergrunde erscheinen hell die Natriumlinien und jene des Plücker'schen Sauerstoffspectrums.

Mit eingeschalteter Flasche ging der Strom durch die Röhre bis zu einem Drucke von 270^{mm}; die Entladungen der mit der Holtz'schen Maschine geladenen Leydener Flasche konnten bis zu einem Drucke von 375^{mm} durch die Röhre geführt werden. Mit zunehmendem Drucke wird das Spectrum immer heller, so dafs auch die Sauerstofflinien immer weniger hervortreten, bei 325^{mm} erscheinen die Natriumlinien dunkel, und von den Sauerstofflinien sind nur die drei hellsten der blauen Gruppe und einige der violetten Linien zu sehen; das Spectrum beginnt auch bei 375^{mm}, bei der rothen Linie 61° 41′, vor welcher nur ein schwacher Schein von einigen Minuten Breite zu sehen ist. Von dieser Linie an beginnt eigentlich das helle, ganz dem eines festen Körpers ähnliche Spectrum; ein Helligkeitsmaximum zeigt dasselbe in der Nähe der fleischrothen Sauerstofflinie, entsprechend meinen früheren Beobachtungen beim Sauerstoff, nach denen dort sich die Linien ebenso ausbreiten wie die drei Linien des Wasserstoffspectrums.

38.

Die Spectralerscheinungen beim Kohlenoxyd sind demnach ganz analog denen bei der Kohlensäure, wir erhalten ein Bandenspectrum, dieselben beiden Linienspectra und schliefslich das ganz continuirliche Spectrnm. Die beiden Linienspectra, die ich schon mehrfach als Kohlenspectra bezeichnet habe, bilden sich auch unter denselben Umständen, das aus drei Gruppen bestehende ohne Flasche bei höheren Drucken, mit Flasche bei geringeren Drucken, das andere Linienspectrum mit der Flasche bei minimalem Drucke und bei höheren Drucken. Der Uebergang in das continuirliche Spectrum tritt nicht durch Verbreiterung der Linien ein, sondern dadurch, dafs der Hintergrund des Spectrums all-

mählich immer heller beleuchtet wird, und dafs in diesem helleren Hintergrunde die Linien der Kohlenspectra versinken.

III. Aethylen.

39.

Das Aethylen wurde nach dem im Handwörterbuche der Chemie angegebenen Verfahren von Mitscherlich durch Einleiten von Alkoholdämpfen in Schwefelsäure, welche auf der Temperatur von 163° gehalten wurde, dargestellt, und zur Fortnahme der Aethyläther- und Alkoholdämpfe zunächst durch kalt erhaltenen Alkohol, dann durch Wasser und weiter durch concentrirte Schwefelsäure geleitet. Um allenfalls gebildete Kohlensäure fortzunehmen, wurde in das Wasser des Gasometers eine geringe Menge von Aetznatron gebracht. Das Gas wurde erst in das Gasometer eingeführt, nachdem es längere Zeit an dem Ende des Entwicklungsrohres gebrannt hatte. Vor dem Eintritt in die Spectalröhre wurde es dann nochmals durch Wasser, concentrirte Schwefelsäure und über wasserfreie Phosphorsäure geführt.

Die Untersuchung der von dem Aethylen gelieferten Spectra war in sofern mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, als das Gas beim Durchgehen des Stromes sehr leicht Kohle absetzte und in Folge dessen der capillare Theil des Rohres undurchsichtig wurde. Es gelang dann in der schon beim Kohlenoxyd angegebenen Weise durch Einlassen von Luft und längeres Durchführen des Stromes die Röhre wieder zu reinigen. Nach dem Ausbrennen wurde dann jedesmal mit der gröfsten Sorgfalt durch mehrmaliges Auspumpen, bis der Strom nicht mehr durchging, und Einfüllen von Aethylen bis zu Atmosphärendruck die Röhre von den letzten Spuren Luft und Kohlensäure gereinigt. Es gelang das so, dafs niemals während der Versuche Sauerstofflinien gesehen wurden.

Als zunächst in die längere Röhre Aethylen unter einem Drucke von 4—6^{mm} gebracht wurde, zeigte sich, als der

Strom ohne Anwendung der Flasche durch die Röhre gesandt wurde, das Wasserstoffspectrum zweiter Ordnung, H_α H_β, H_γ, und ein Bandenspectrum, welches im rothen und gelben im wesentlichen mit dem früher von mir als Wasserstoffspectrum erster Ordnung beschriebenen Spectrum übereinstimmte, welches indefs im grün, blau und violett schon dieselben charakteristischen Cannelirungen zeigte, welche den Spectren der Kohlensäure und des Kohlenoxyds eigenthümlich sind. Es trat das besonders deutlich hervor, wenn man bei einem Gasdrucke von 6^{mm} gleichzeitig die Flasche auflegte; es verschwand dann aus dem Spectrum intermittirend alles roth und gelb und es blieben nur, wie bei den beiden früheren Gasen, die gelbgrünen, grünen und blauen Liniengruppen neben den drei Wasserstofflinien sichtbar. Wenn man dann das Spectrum wieder ohne eingeschaltete Flasche beobachtete, so erkannte man deutlich, dafs dasselbe sich aus dem Wasserstoffspectrum erster Ordnung und den für die beiden früheren Kohlenverbindungen schon erkannten charakteristischen Cannelirungen im grün und blau zusammensetzte.

Bei der Aehnlichkeit dieses Spectrums im rothen und gelben mit dem früher beschriebenen Wasserstoffspectrum erster Ordnung war der Zweifel gerechtfertigt, ob nicht das damalige Spectrum einem Kohlenwasserstoffe zuzuschreiben sey, obwohl die sorgfältig von Herrn Dr. Bettendorff ausgeführte Zeichnung [1]) wie die damals gemachte Beschreibung die hier so charakteristisch hervortretenden grünen und blauen Partien ganz anders erscheinen läfst. Es wurde deshalb zunächst auf den minimalen Druck zurückgegangen, um zu sehen, ob sich den damaligen ähnliche Erscheinungen zeigten. Das war indefs durchaus nicht der Fall, die Erscheinungen haben hier vielmehr ganz genau denselben Verlauf, wie bei Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Bei abnehmendem Drucke wird zunächst das oben beschriebene Bandenspectrum eher heller als dunkler, und erst wenn der Druck unmerkbar klein geworden ist, reducirt sich das

1) Die Zeichnung des Herrn Dr. Bettendorff ist auf Tafel 4 des zweiten Bandes meiner Physik (2. Auflage) (Optik) abgedruckt.

Spectrum auf dieselben 4 Reste der grüngelben, grünen, blauen und ersten violetten Cannelirung wie bei Kohlensäure. Nach längerem Durchgehen des Stromes zeigten sich dann die grüngelbe und grüne Caunelirung zuweilen schon in die betreffenden Liniengruppen aufgelöst und ebenso traten mitunter Linien des §. 31 beschriebenen Spectrums hervor, so wurden die beiden gelben Linien bei 62° 49′ und 62° 51′ 30″, die erste hellste Linie der bei 63° 28′ 30″ beginnenden Gruppe gemessen. Es treten also genau dieselben Erscheinungen hervor, wie bei Kohlensäure und Kohlenoxyd. Ganz dieselbe Uebereinstimmung ergiebt sich, wenn man bei dem minimalen Drucke gleichzeitig eine Flasche einschaltet, die Cannelirungen zerreifsen gerade so und es bildet sich genau dasselbe Linienspectrum, welches §. 31 beschrieben wurde. Ein Blick auf das Spectrum zeigt genau dieselben Gruppen in denselben Lagen, und aufserdem hat eine mehrmalige sorgfältige Messung die Uebereinstimmung der Spectra constatirt. Es wurde zu diesen Messungen mehrmals sorgfältig die Röhre mit Gas gefüllt und wieder bis zu minimalem Drucke ausgepumpt, jedesmal war die Erscheinung dieselbe. Aufser den bei der Kohlensäure gemessenen Linien konnten hier noch einige andere gemessen werden, welche früher nicht lichtstark genug waren.

Um dieses Linienspectrum, soweit es gemessen werden konnte, vollständig zu übersehen, stelle ich in folgendem sämmtliche Messungen noch einmal zusammen.

1. Eine helle gelbe Linie bei 62° 49′
2. » » » » » 62° 51′ 30″
3. Beginn einer schmalen Gruppe . . . . . bei 63° 2′ 30″
4. Erste einer Gruppe von 4 Linien . . . bei 63° 28′ 30″
5. Beginn einer breiten Gruppe . . . . . bei 64° 3′
   Rechte Gränze der Gruppe sehr hell . . bei 64° 23′

6. Helle Linie . . . . bei 64° 27′
7. Helle Doppellinie . . » 64° 40′
8. Helle Linie . . . . » 64° 48′
9. Gruppe von 4 Linien von . . . . . bei 64° 54′ bis 65° 4′
10. Gruppe von 3 Linien » 65° 16′ 30″, 65° 18′ 30″, 65° 22′
11. Gruppe von 3 Linien, Mitte . . . . . bei 65° 58′
12. Gruppe von 3 Linien, Mitte . . . . . bei 67° 15′

Dieses Hervortreten der für die Kohle charakteristischen Erscheinungen macht es wohl unzweifelhaft, dafs die damals in den Wasserstoffröhren beobachteten Erscheinungen, das Bandenspectrum und das neue Linienspectrum im grünen, nicht der Anwesenheit der Kohle zugeschrieben werden können; während es andererseits nicht auffallen kann, dafs im rothen und gelben das Spectrum eines Kohlenwasserstoffs dem Bandenspectrum des Wasserstoffs gleich ist, da in diesen Theilen des Spectrums die Kohle keine charakteristischen Lichterscheinungen bietet. Wir werden etwas ganz analoges in dem Spectrum des Cyans finden, welches ebenfalls im roth und gelb ganz das Stickstoffspectrum ist.

40.

Bei steigendem Drucke, ohne Anwendung der Flasche, durchläuft auch hier das Spectrum ganz analoge Aenderungen wie bei den beiden vorher besprochenen Gasen. Zunächst treten ohne merkliche Abnahme der Lichtstärke im allgemeinen die so oft erwähnten Cannelirungen im grün und blau immer stärker hervor, dann aber verschwindet allmählich aus dem Spectrum alles roth und gelb, und dasselbe reducirt sich auf dieselben Reste wie die früheren Spectra. Bei 14^{mm} Druck z. B. sieht man $H\alpha$, dann roth und gelb schwach, die gelbgrüne Cannelirung, auf welcher zuweilen schwach einige äquidistanten Linien sichtbar werden, dann schwach hell, bis etwa 5′ vor der grünen

Cannelirung, unmittelbar vor welcher es dunkel ist. Auf diesem Felde erscheint zuweilen die Linie 63° 28′ 30″. Auf der grünen Cannelirung erscheinen ebenfalls zuweilen einzelne der äquidistanten Linien. Auf dem dann folgenden hellen Felde sieht man schwach die Linien bei 64° 40′ und 64° 54′. Dann folgt H_β und weiter die blaue Cannelirung. Dahinter ist nichts deutliches mehr zu erkennen.

Bei einem Drucke von 25^{mm} war roth und gelb ganz ausgelöscht, selbst H_α war nicht mehr sichtbar, ebenso war H_β und H_γ nicht zu sehen, so dafs im Spectrum *keine Spur des vorhandenen Wasserstoffs zu erkennen war.* Die gelbgrüne und die grüne Cannelirung waren in die äquidistanten Linien zerlegt, ihre Anfänge aber noch nicht in derselben Weise wie §. 32 beschrieben wurde, verschoben; an Stelle der blauen Cannelirung erschien schwach die bei 65° 36′ beginnende Liniengruppe.

Bei 36^{mm} Druck war das Spectrum wesentlich reducirt auf die sehr schwache grüngelbe und etwas heller die grüne Cannelirung jetzt in der früher erwähnten Weise verschoben, bei 55^{mm} ist nur mehr die grüne Cannelirung zu sehen. Bei einem Drucke von 62^{mm} war das Spectrum wieder etwas heller und wieder die gelbgrüne und grüne Cannelirung nach Art des §. 32 zu sehen. In höheren Drucken war ein regelmäfsiges Durchgehen des Stromes nicht mehr zu erreichen.

Die Aenderung in dem Spectrum, welche das gleichzeitige Einschalten der Flasche bei geringeren Drucken hervorbringt, ist bereits vorhin erwähnt. Das Spectrum, bestehend aus den 3 Wasserstofflinien und den in ihre äquidistanten Linien zerlegten und verschobenen grüngelben und grünen Cannelirungen, sowie der blauen bei 65° 36′ beginnenden Liniengruppe blieb auch bei steigendem Drucke im wesentlichen ungeändert, nur dafs von 26^{mm} Druck an die Verbreiterung der Wasserstofflinien, erst H_γ, dann H_β und zuletzt H_α eintrat. Bei 40^{mm} ist H_β schon in ein helles Feld verbreitert, so dafs die Gruppe 65° 36′ davon zum Theil bedeckt ist. Mit eingeschalteter Flasche liefs sich der

Strom bis etwa 50^{mm} Druck durch die Röhre hindurchführen; bei diesem Drucke war auch H_α an den Rändern schon stark verwaschen.

41.

Um die Spectra des Aethylens weiter zu untersuchen, wurde eine kürzere Röhre, deren capillarer Theil 15^{mm} lang war, angewandt, und das Aethylen, um den Absatz von Kohle zu vermindern, mit etwa dem doppelten Volumen Wasserstoff verdünnt, so dafs annähernd die Verhältnisse von Grubengas hergestellt wurden. Schon von dem minimalsten Drucke an treten in dem Spectrum dieses Gemisches neben dem Linienspectrum auch die Liniengruppen auf, wie sie zuerst bei der Kohlensäure beschrieben wurden, wenn bei letzterer in den Strom gleichzeitig eine Flasche eingeschaltet ist. Das Spectrum ist am schönsten und reichsten ausgebildet bei einem Drucke von 10^{mm}. Das Spectrum beginnt mit H_α, dann folgt roth und gelb wesentlich wie bei dem Bandenspectrum des Wasserstoffs. Es folgt die grüngelbe Cannelirung, auf welcher, ohne dafs sie verschoben ist, die äquidistanten Linien sichtbar sind. Sichtbar ist daneben die Linie 63° 28′ 30″, weiter ein wie bei Wasserstoff schattirtes grünes Feld, dann die grüne Cannelirung bei 64° 7′ beginnend aber mit den Linien. Auf dem weiter folgenden schwach beleuchteten Felde vor H_β heben sich hell die beiden ersten Linien der Gruppe 64° 54′ ab. Hinter H_β ist die blaue bei 65° 14′ beginnende Cannelirung sichtbar, weiter die Gruppe 65° 36′, ferner sieht man schwach auf nicht ganz dunklem Hintergrunde 2 Linien der Gruppe 65° 58′. Zwischen dieser und der ersten bei 66° 32′ beginnenden violetten Cannelirung sind auf schwach hellem Grunde noch einige helle Linien zu sehen, bei 66° 6′, 66° 12′, 66° 20′ und 66° 26′. Es folgen die beiden violetten Cannelirungen, deren Gränzen 66° 32′ und 67° 6′ ist, und schliefslich ist die bei 68° 8′ beginnende Gruppe von Linien sichtbar.

Wie man sieht, setzt sich das Spectrum aus den früher

beobachteten zusammen, und die charakteristischen Theile der Kohlenspectra treten trotz der starken Verdünnung des Gases mit Wasserstoff hier wegen gröfserer Lichtstärke noch deutlicher hervor, als bei dem reinen Aethylen. Auffallend könnte es nur scheinen, dafs gleichzeitig das Bandenspectrum und Theile der verschiedenen Linienspectra auftreten, indefs zeigte sich das ähnlich auch schon bei früheren Beobachtungen, beim Aethylen und beim Stickstoff (§. 22, Bd. 137).

Bei zunehmendem Gasdruck blieb zunächst das Spectrum im wesentlichen ungeändert, nur zeigte sich auch jetzt wieder eine von den beiden Enden des Spectrums fortschreitende Verdunklung, und es verschwinden die Linien des §. 39 bestimmten Linienspectrums. So ist bei 50^{mm} das Gesichtsfeld von H_α bis zum orange etwa bis 62° 20′ ganz verdunkelt, und bei 70^{mm} Druck ist auch H_α verschwunden. Das Spectrum beginnt mit einem schwachen Schein bei orange, dann heben sich weiterhin hell von dem Hintergrunde hervor die grüngelbe und grüne Cannelirung mit ihren Linien, H_β, die blaue bei 65° 14′ beginnende Cannelirung, die Gruppe 65° 36′ und schwach die violetten Cannelirungen ohne Linien bis auf die noch sichtbare bei 68° 8′ beginnende Gruppe. Mit sehr verminderter Lichtstärke ist das Spectrum wesentlich dasselbe bei 90^{mm} Druck. Bei zunehmendem Drucke vermindert sich die Lichtstärke ungemein und das Spectrum reducirt sich zunächst auf dieselben Reste wie das der Kohlensäure, auf die grüngelbe, grüne und blaue Cannelirung, bei 150^{mm}, 180^{mm}, 200^{mm} Druck ist *jede Spur des Wasserstoffspectrums verschwunden, selbst H_β ist nicht mehr wahrzunehmen.* Bei 210^{mm} Druck wurde das Spectrum wieder heller, besonders nachdem eine zeitlang gleichzeitig die Flasche eingeschaltet gewesen war, aber auch dann war H_β kaum zu sehen. Anstatt der Cannelirungsreste erscheinen dann aber die betreffenden Liniengruppen gerade wie bei der Kohlensäure in Drucken, welche 200^{mm} überschreiten. So bleibt das Spectrum mit ziemlich derselben Lichtstärke bis der Druck auf 300^{mm} gestiegen ist, dann erst gibt sich der Wasserstoff wieder durch ein sehr

lichtschwaches, aber schon verbreitertes H_β zu erkennen. Bei 350^{mm} Druck zeigt sich dann aufserdem auch sehr schwach und verwaschen H_α, während H_β sich noch mehr verbreitert hat. Bei 450^{mm} tritt daneben zuweilen der Anfang der Liniengruppe 64° 54′ hell hervor, und aufserdem scheint ein sehr schwaches Licht im orange aufzutreten. Bei noch weiter zunehmendem Drucke nehmen die Wasserstofflinien beträchtlich an Helle und Breite zu, während gleichzeitig der Hintergrund allmählich mehr und mehr continuirlich beleuchtet wird. So zeigt sich bei 700^{mm} Druck H_α schön und ziemlich verbreitert, dann ein schwach continuirliches Licht bis zur Liniengruppe der gelbgrünen Cannelirung, welche auf hellem Hintergrunde erscheint, dann wieder schwaches Licht bis zu der ebenfalls zerlegten grünen Cannelirung, und gleich hinter dieser beginnt das verbreiterte H_β, welches nach der anderen Seite die Gruppe 65° 36′ überdeckt und fast unsichtbar macht. Das weitere blau und violett ist schwach gleichmäfsig beleuchtet, so dafs an der Stelle von H_γ nicht einmal mehr ein Helligkeitsmaximum wahrzunehmen ist.

Mit zunehmender Helligkeit war das Spectrum bei 760^{mm} dasselbe, die Gränze des Druckes, welche in dem Apparate hergestellt werden konnte.

42.

Wurde in den Inductionsstrom gleichzeitig die Flasche eingeschaltet, so trat die der Flasche entsprechende Entladung constant erst bei einem Drucke von 70^{mm} ein; flatternd wirkte sie schon bei 50^{mm}. Das dann zunächst erscheinende Spectrum war fast ganz das, welches ohne Flasche bei 600^{mm} Druck erschien, nur alles lichtstärker, es erschien H_α schwach verbreitert, dann alles dunkel bis etwa 62° 20′, dann schwache gleichmäfsige Helligkeit bis zur gelbgrünen in ihre äquidistanten Linien zerlegten Cannelirung, dann wieder gleichmäfsig hell bis zu der ebenfalls zerlegten nnd verschobenen grünen Cannelirung, wieder gleichmäfsig hell bis zu dem schon sehr verbreiterten H_β, dahinter die Gruppe 65° 36′ und im violetten ein continuir-

lich beleuchtendes Feld, auf welchem die Liniengruppe, welche bei 68° 8′ beginnt. Mit steigender allgemeiner Helligkeit bleibt das Spectrum ungeändert bis 120^{mm}; bei diesem Drucke traten auf schon sehr hellem Grunde deutlich einige Linien des §. 39 bestimmten Linienspectrums hinzu; gemessen wurde die helle Doppellinie 64° 40′ und die Gruppe 65° 58′ und die im vorigen §. erwähnte Linie 68° 6′. Die Linie H_β war so hell und so verbreitert, dafs die sonst so leicht sichtbare Gruppe 64° 54′ dadurch jedenfalls vollständig verdeckt werden mufste. Ebenso ist H_α schon so hell und verwaschen, dafs die rothe Kohlenlinie bei 61° 41′ nicht gesondert mehr beobachtet werden konnte. Bei weiterer Zunahme des Druckes wächst die allgemeine Helligkeit unter zunehmender Verbreiterung der Wasserstofflinien sehr rasch, so dafs die Linien der Kohlenspectra immer mehr zurücktreten und schon bei 250^{mm} Druck nur wenig mehr sichtbar sind. Bei diesem Druck, der Gränze bei welchen der Strom bei gleichzeitigem Einschalten der Flasche die Röhre durchsetzte, war das continuirliche Spectrum schon so hell, dafs die Natriumlinien dunkel erschienen; auf diesem Spectrum erschienen H_α und H_β nur mehr als Lichtmaxima. Die Entladungen der Leydener Flasche mit kleiner Schlagweite konnten durch das Gas bis zu einem Drucke von 550^{mm} hindurchgeführt werden, das Spectrum war dann ganz continuirlich, alle Kohlenlinien sind verschwunden, und auch H_α und H_β nur kaum als Helligkeitsmaxima hervortretend. Der Beginn des Spectrums ist das nach der weniger brechbaren Seite nicht sehr viel verbreiterte H_α, das Ende etwa dort, wo in niederen Drucken das schön ausgebildete Bandenspectrum endigt.

43.

Beim Aethylen können wir also ebenso wie früher, wenn wir das aus H_α, H_β, H_γ bestehende Wasserstoffspectrum aufser Acht lassen, 4 verschiedene Spectra unterscheiden, das Bandenspectrum, zusammengesetzt aus dem Bandenspectrum des Wasserstoffs und denselben charakteristi-

schen Cannelirungen, welche schon die beiden anderen Gase zeigten, und welche in gewissen Drucken ganz allein sichtbar blieben, selbst als das Aethylen mit dem doppelten Volumen Wasserstoff gemischt war; die beiden früher schon erkannten Linienspectra, und schliefslich das continuirliche Spectrum. Die Verhältnisse, unter welchen diese verschiedenen Spectra auftreten, sind so wesentlich gleich den bei Kohlensäure und Kohlenoxyd gefundenen, dafs es hiernach nicht zweifelhaft seyn kann, welchen Theil der Spectralerscheinungen man wesentlich der Kohle zuzuschreiben hat. Die charakteristischen Cannelirungen der Bandenspectra, sowie die Linienspectra sind Spectra der Kohle.

IV. Grubengas.

44.

Um noch einen zweiten Kohlenwasserstoff der Untersuchung zu unterwerfen, wählten wir Grubengas auch aus dem Grunde, um zu sehen, ob dieses Gas in seinem Verhalten sich von dem zu den letzten Versuchen benutzten Gemenge unterscheiden lasse. Das Grubengas wurde in gewöhnlicher Weise aus essigsaurem Natron mit Natron und Kalk bereitet und gereinigt; auch hier wurde das Gas erst in das Gasometer eingelassen, nachdem es an dem Ende des Entwicklungsrohres längere Zeit ruhig gebrannt hatte.

Das Gas wurde dann mit und ohne Einschaltung der Leydener Flasche, resp. in den höheren Drucken, bei welchen der Induktionsstrom bei gleichzeitigem Einschalten der Leydener Flasche nicht mehr durch die Röhre hindurchging, mit der durch die Holtz'sche Maschine geladenen Leydener Flasche, bis zu einem Drucke von 400^{mm} untersucht.

Einer Beschreibung dieser Versuche bedarf es nicht, da sie ein in jeder Beziehung gleiches Verhalten des Grubengases und des vorher beschriebenen Gemisches von Aethylen und Wasserstoff ergeben haben, auch hier traten bei denselben Drucken dieselben Spectra auf, und ebenso war hier bei denselben Drucken keine Spur des anwesenden

Wasserstoffs zu erkennen. Der einzige vielleicht erwähnenswerthe Umstand ist der, dafs bei Anwendung dieses Gases der Absatz der Kohle weit stärker war, als bei dem vorher untersuchten Gemische. Während nämlich bei der Untersuchung des letzteren die Röhre nie durch Kohlenabsatz undurchsichtig wurde, war bei den Versuchen mit Grubengas nach der ersten Versuchsreihe das Ausbrennen der Röhre erforderlich.

V. Cyan.

45.

Als letzte Kohlenverbindung wählten wir Cyan. Dasselbe wurde aus vollständig trockenem Cyanquecksilber bereitet, und die das Präparat enthaltende Röhre von schwer schmelzbarem Glase direkt an das untere Ansatzrohr der Spectralröhren angekittet. Vor dem Erhitzen des Cyanquecksilbers wurde dann durch fortgesetztes Pumpen der ganze Apparat so weit ausgepumpt, bis der Strom durch die Spectralröhre nicht mehr hindurchging, dann durch Erhitzen die Röhrenleitung bis zur Pumpe mit Cyan gefüllt, wieder leer gepumpt und dies mehrfach wiederholt.

Das Cyan war sowohl in den längeren, als auch in den kürzeren Röhren, nur bei fast unmefsbarem Druck zu untersuchen, da schon bei einem Drucke von 2^{mm} sich sehr rasch so viel Kohle absetzte, dafs die Röhre undurchsichtig wurde. Bei sehr kleinem Drucke konnten indefs die Beobachtungen längere Zeit ohne Störung fortgesetzt werden.

Das schön entwickelte Bandenspectrum des Cyans beginnt, wie das Spectrum des Stickstoffs in der Nähe von H_α, und ist im rothen und gelben von demjenigen des Stickstoffs nicht zu unterscheiden, es erscheinen dort dieselben für den Stickstoff charakteristischen Cannelirungen, welche hier, gerade wie bei dem Stickstoff, durch eine Verdunklung [1]) in der Mitte in zwei nahe gleich breite Gruppen

1) Diese Verdunklung ist auf der Plücker'schen Zeichnung des Stickstoffspectrums (*Philos. Transactions* 1865) nicht angegeben; auf der Morren'schen Zeichnung (Wiedemann's Galvanismus) ist sie sichtbar. Eine möglichst genaue Zeichnung des Spectrums findet sich auf Tafel I des zweiten Bandes meiner Experimentalphysik (Optik) 2. Auflage.

getrennt werden. Die mehrere Minuten breite Verdunkelung liegt bei 62° 21′. Diese Cannelirungen reichen, wie bei dem reinen Stickstoff, bis 62° 57′, und dann folgt hier wie bei dem reinen Stickstoff, ein dunkles Feld. Bei 63° 10′ beginnt dann, wie bei allen den früheren Kohlenverbindungen, die grüngelbe Cannelirung, welche indefs schmal ist, und auf welcher hier ebensowenig, wie bei den Kohlenwasserstoffen, die feinen Schraffirungen sichtbar sind. Die Cannelirung erscheint etwa 5′ breit, dann folgt ein schwach gleichmäfsig helles Feld, auf welchem die erste helle Linie der Gruppe 4 des § 39 bei 63° 28′ 30″ sichtbar ist. Von 63° 30 bis etwa 63° 48′ erscheint dann das Spectrum wieder wie bei Stickstoff; es folgt ein breites dunkles Feld bis 64° 7′ auf welchem die erste Linie der Gruppe 5 des § 39 bei 64° 4′ erscheint. Bei 64° 7′ beginnt, wie bei den übrigen Gasen, die grüne Cannelirung, welche glänzend aber schmal ist, sie reicht bis 64° 13′, der Stelle, wo sie bei den übrigen Gasen beginnt, wenn die Flasche eingeschaltet ist. Es folgt dann ein dunkles Feld, auf welchem unmittelbar vor dem Beginne einer Cannelirung die helle Linie No. 6 des § 39 bei 64° 27′ sich findet. Von 64° 29′ ab hat dann das Spectrum zunächst wieder ganz den Charakter des Stickstoffspectrums, ist aber besonders in der Gegend von H_β nicht sehr hell. Auf der einen Stickstoffcannelirung erscheint die Gruppe 9 des § 39, von der die zweite Linie bei 64° 56′ 30″ scharf zu messen ist. Ein Maximum von Helligkeit auf einer bei 64° 45′ beginnenden Cannelirung bei 64° 48′ ist wohl als die helle Linie No. 7 des § 39 aufzufassen. Bei 65° 14′ zeigt sich dann wieder die auch bei den andern Gasen dort gefundene Cannelirung, ebenfalls sehr schmal, und dann weiter im Blau und Violett hat das Spectrum wesentlich den Charakter des Stickstoffspectrums, in welchem indefs die Cannelirungen nicht so vollständig und regelmäfsig ausgebildet sind, wie bei reinem Stickstoff. Einer Angabe im einzelnen, wie die einzelnen Cannelirungen gruppirt sind, wird es nicht bedürfen.

Wie hier in dem Bandenspectrum des Cyans bereits

die Linien des einen Linienspectrums, welches die Kohleverbindungen am leichtesten bei minimalem Drucke zeigen, zum Theil auftreten, so verändert sich das Bandenspectrum überhaupt leicht in dieses Spectrum. Schon nach längerem Durchgehen des Stromes, bei ganz ungeändertem Druck des Gases entwickelt sich dieses Linienspectrum; es verschwindet alles Roth und Gelb, und das Spectrum beginnt mit der Gruppe bei 63° 2′ 30″, es folgt die Gruppe 63 28′° 30″, man sieht weiter eine breite Gruppe schwacher Linien, in welcher bei 64° 19′ eine hervorragende Linie zu messen ist, ohne Zweifel die Gruppe 5 des § 39. Zu messen ist weiter die helle Doppellinie bei 64° 40′, ferner eine helle Linie der Gruppe 10, welche bei 65° 18′ 30″ liegt; die anderen beiden Linien dieser Gruppe sind sichtbar, aber nicht hell genug um sie messen zu können. Ebenso erscheint deutlich, aber nicht scharf meſsbar, die Gruppe 9 des § 39, und schliefslich konnte die Gruppe 11 bei 65° 58′ gemessen werden. Wie man sieht, sind fast sämmtliche Linien dieses bei den anderen Gasen gefundenen Spectrums auch hier wieder vorhanden.

Wie erwähnt, konnte das Cyan nicht in höheren Drucken verfolgt werden, indeſs gelang es in einer der kleineren Röhren, bei einem Drucke von ungefähr 2^{mm}, das ohne Anwendung der Flasche sich ausbildende Spectrum eine Zeitlang zu beobachten. Es zeigte sich dann hier, wie bei dem Aethylen, daſs das der Kohle eigenthümliche im Spectrum fast ganz zurücktrat. Wie bei dem Aethylen das Spectrum in seinen hellsten Theilen fast nur das Bandenspectrum des Wasserstoffs zeigte, so zeigte sich hier fast nur das Stickstoffspectrum.

46.

Wenn auch die Beobachtungen am Cyan nur sehr lückenhaft seyn konnten, so reichen sie doch hin, um auch hier die früheren Beobachtungen zu bestätigen; man erhält auch beim Cyan ein Bandenspectrum, in dessen grünen und blauen Theilen dieselben charakteristischen Canneli-

rungen sich finden, wie bei den anderen Gasen. Diese Cannelirungen mufs man daher dem in allen Gasen gemeinsamen, der Kohle zuschreiben, wenn auch ihre Ausbildung im Einzelnen, sowie die auf ihnen sich darbietenden Schattirungen abhängig sind von dem Stoffe, mit welchem die Kohle verbunden ist. Besonders im rothen und gelben wird aber das Spectrum der kohlehaltigen Gase wesentlich von dem anderen Bestandtheile der Verbindung bestimmt, so zwar, dafs bei Stickstoff und Wasserstoff in diesen Theilen fast nur das Spectrum der zweiten Bestandtheile sichtbar ist.

Der unmittelbar zu beobachtende Uebergang der einzelnen Cannelirungen in die Liniengruppen, wenn bei nicht zu hohen Drucken die Flasche eingeschaltet wird, die dadurch charakterisirt sind, dafs in den einzelnen Gruppen die Linien stets nahezu äquidistant sind, läfst diese Gruppen als ein Linienspectrum der Kohle erkennen.

Ebenso unzweideutig ist das andere Linienspectrum als ein solches der Kohle zu erkennen, da es sich in allen Gasen und bei allen unter denselben Umständen wiederfindet.

Ich begnüge mich für dieses Mal mit der einfachen Darlegung dieser experimentellen Resultate, weitere Schlüsse, besonders auch über die Art und Weise, wie die Spectra der Kohlenverbindungen bei steigendem Drucke in das continuirliche Spectrum übergehen, mir vorbehaltend, bis ich die Resultate einiger Versuchsreihen über die Temperaturverhältnisse der Gase, mit denen ich jetzt beschäftigt bin, vorführen kann.

Aachen im October 1871.

Nachtrag.

47.

Bei Durchsicht der während der Ferien eingelaufenen Literatur finde ich in dem *Compte rendu* vom 7. August eine Mittheilung des Hrn. Ångström[1]), in welcher er neuer-

1) Siehe S. 300 dieses Bandes. P.

dings für die Unveränderlichkeit der Spectra der Gase eintritt und die von mir bei Wasserstoff und Sauerstoff beobachteten Erscheinungen auf Kohle, Schwefel und Chlor zurückführt. Der Inhalt dieser Bemerkungen des Hrn. Ångström ist zwar im Wesentlichen durch die in meiner obigen Abhandlung mitgetheilten Versuche erledigt, welche den Nachweis liefern, dafs die von mir bei dem Sauerstoff beobachteten Erscheinungen auf Kohle zurückzuführen sind, während das Wasserstoffspectrum erster Ordnung auch jetzt noch dem Wasserstoff zugeschrieben werden mufs, indefs beansprucht die Ausführung des Hrn. Ångström doch einige Bemerkungen.

Hr. Ångström stellt es als ein unumstöfsliches Princip auf, dafs ein einfaches Gas nur ein einziges, aus hellen Linien bestehendes Spectrum haben könne, dafs eine Steigerung der Temperatur wohl die hellen Linien vermehren, auch die relative Helligkeit derselben verändern könne, dafs aber nichts desto weniger das Spectrum seinen Charakter beibehalte »*sans altération*«. Ich habe nun schon früher darauf aufmerksam gemacht, dafs selbst bei vorausgesetzter Constanz des Emissionsvermögens das Spectrum der Gase mit steigender Temperatur ein continuirliches werden mufs, wie sich direct aus dem Kirchhoff'schen Satz ergiebt; und Hr. Zöllner hat den Nachweis geliefert, dafs ebenfalls bei vorausgesetzter Constanz des Emissionsvermögens mit zunehmender Dichte die Helligkeitsvertheilung in dem Spectrum eines Gases eine ganz andere werden kann; trotzdem aber glaubt Hr. Ångström, dafs ein Spectrum seinen Charakter nicht ändern könne. Dem gewöhnlichen Sprachgebrauche nach behält etwas seinen Charakter ohne Aenderung bei, wenn es uns immer in derselben Weise erscheint; so würde man dem gewöhnlichen Sprachgebrauche nach das Spectrum des Wasserstoffs, als von demselben Charakter bezeichnen, wenn sich immer die drei hellen Linien H_α, H_β, H_γ zeigten. In dem Sinne ist bei zunehmendem Gasdruck in der That das Stickstoffspectrum II. Ordnung ungeändert. Für das Wasserstoffspectrum habe ich dagegen gezeigt, dafs es bei

1320^{mm} Druck eine etwas gröfsere Helligkeit im Roth abgerechnet, absolut continuirlich ist, so dafs wesentlich die constanten Gränzen des Spectrums den Beweis lieferten, dafs das Spectrum in der That das des Wasserstoffs war, dafs die bei geringeren Drucken vorhandenen drei Maxima kaum mehr zu erkennen sind. Hr. Ångström behauptet aber dennoch, es sey nur das gewöhnliche Wasserstoffspectrum. Die Beweisführung für diese seine Behauptung ist freilich eine sehr eigenthümliche, die mich vermuthen läfst, dafs er dieses Spectrum des Wasserstoffs niemals gesehen und meine Beschreibung desselben nicht gelesen hat. Sein Beweis besteht nämlich in der Erzählung, dafs er 1853 als Wasserstoffspectrum eine intensive, wenig scharf begränzte Linie bei *C* und zwei Maxima bei *F* und *G* gesehen habe, und dafs später Plücker die Ausdehnung der Linien und den Uebergang derselben zu einem continuirlichen Spectrum beobachtet habe. Plücker schliefst seine Beschreibung des Wasserstoffspectrums mit dem Satze: Wenn die elektrische Entladung durch Wasserstoff bei gewöhnlichem Drucke geht, so giebt das glühende Gas das Spectrum der drei verbreiterten Linien«. Ich glaube ein continuirliches Spectrum, in welchem die drei Helligkeitsmaxima kaum mehr wahrnehmbar sind, und welches bei *D* eine solche Helligkeit besitzt, dafs eine Umkehr der Natriumlinien stattfindet, ist immer noch etwas anderes, als eine wenig scharf begränzte Linie bei *C* und zwei Helligkeitsmaxima bei *F* und *G*, oder auch als die drei verbreiterten Linien, und nach gewöhnlichem Sprachgebrauch legt man einem solchen continuirlichen Spectrum einen anderen Charakter bei als einem aus drei, wenn auch verbreiterten Linien bestehenden.

Aehnliches gilt von dem Sauerstoffspectrum bei hohem Drucke, welches Hr. Ångström nicht erwähnt, auch bei diesem tritt bei einem Drucke von 280^{mm} das absolute Continuirlichwerden im Rothen und Gelben ein, so dafs an Stelle der bei geringeren Drucken sichtbaren Sauerstofflinien kein Helligkeitsmaximum mehr erscheint.

Hr. Ångström wendet sich dann gegen die Deutung

der von mir in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Spectra in mit Wasserstoff und Sauerstoff gefüllten Röhren; nach den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen habe ich nur noch ein paar Worte über Hrn. Ängström's Deutung des neuen Linienspectrum des Wasserstoffs als Spectrum des Schwefels zu bemerken. Hr. Ängström schliefst das aus der annähernden Uebereinstimmung einiger von mir gemessener Linien mit einigen des Schwefelspectrums.

Sieht man nun die Zeichnung, welche Plücker von dem Schwefelspectrum II. Ordnung gegeben, so findet man im Grün und Blau eine solche Menge von Linien, dafs ein annäherndes Zusammenfallen der in einem anderen Spectrum im Grün beobachteten Linien mit einigen des Schwefels nicht auffallend seyn kann, ich sage ein annäherndes, denn die Unterschiede in der Lage der von mir gemessenen Linien und der als solche des Schwefels bezeichneten beträgt zuweilen mehrere Minuten. Wie wenig eine solche annähernde Uebereinstimmung der Linien, wenn man die ganze Gruppirung derselben aufser Acht läfst, beweist, das zeigt am besten Hrn. Ängström's Zusammenstellung des damals von mir, als dem Sauerstoff angehörig, bestimmten Linienspectrums mit dem des Chlors. Die Mittheilungen meiner vorstehenden Abhandlung, und die Art, wie dieses Linienspectrum aus dem Bandenspectrum der Kohle hervorspringt, lassen nicht daran zweifeln, dafs das Spectrum der Kohle angehört, und trotzdem stimmen die Linien dieses Spectrums mit denen des Chlors viel besser überein, als jene des Wasserstoffs mit dem Schwefel. Wollte man aus der Uebereinstimmung einer Anzahl Linien auf die Gleichheit zweier Spectra schliefsen, so könnte man ebenso gut das in Rede stehende Linienspectrum für dasjenige des Titans oder Eisens halten, denn man könnte aus Hrn. Ängström's eigenen Messungen in den Linien dieser Metalle dieselbe Uebereinstimmung dieser Spectra nachweisen; man könnte ebenso in den von Plücker bestimmten Spectris des Chlor, Jod, Brom die von mir bestimmten Linien mit derselben

Genauigkeit wiederfinden, wie in dem des Schwefels; alle diese Spectra und noch andere haben das Gemeinsame, dafs sie im Grün eine grofse Anzahl von Linien haben, und dafs deshalb eine nicht unbeträchtliche Anzahl derselben sehr nahe zusammenfallen. Wie schwer es ist, aus der Lage einer Liniengruppe allein zu bestimmen, welchem Stoffe sie angehört, dafür habe ich in der letzten Mittheilung ein interessantes Beispiel gehabt. Die unmittelbar vor H_β liegende Gruppe der Kohlenlinien ist sehr leicht mit den Sauerstofflinien vor H_β zu verwechseln; trotzdem ich sie im Aethylen und Cyan fand, war ich bei der annähernden Uebereinstimmung in den Messungen immer zweifelhaft, ob die Gruppe nicht doch dem Sauerstoff angehöre, bis es bei gewissen Drucken im Kohlenoxyd gelang, die Sauerstoffgruppe neben der Kohlengruppe zu beobachten, und so durch den Augenschein sich direct zu überzeugen, dafs die Linien der einen Gruppe zwischen denen der anderen liegen.

Will man aus der Uebereinstimmung der Linien über die Natur eines Spectrums entscheiden, so darf sich diese Uebereinstimmng nicht auf einige wenige, sondern sie mufs sich auf alle erstrecken. Von diesem Gesichtspunkte aus ersuche ich Hrn. Ångström, das von mir bestimmte Linienspectrum nochmals mit dem des Schwefels zu vergleichen, wobei ich ausdrücklich bemerke, dafs ich bei der Beschreibung des Spectrums oder auf der im zweiten Bande der neuen Auflage meiner Physik mitgetheilten Abbildung dieses Spectrums nicht etwa die Hauptlinien, sondern alles überhaupt sichtbare angegeben habe. Ich füge hinzu, dafs das Spectrum keineswegs ein lichtschwaches, sondern besonders bei Anwendung der Leydener Flasche ein sehr helles ist, aber auch mit der Flasche war nichts anderes zu sehen. Zum Erweise dessen führe ich hier einen Passus des damals theils von Hrn. Dr. Bettendorff, theils von mir geführten Beobachtungsjournals an: »Einschaltung der Leydener Flasche, wenn bei minimalem Drucke das continuirliche Spectrum (das Bandenspectrum des Wasserstoffs)

sich zeigt, liefert das schön grüne Licht und zeigt die sechs Gruppen in höchster Brillanz, aufserdem die zwischen den Gruppen liegenden Linien ebenfalls sehr hell, aber doch nicht so hell, dafs der Charakter des Spectrums dadurch geändert wird. Die gemessenen sechs Gruppen sind am hellsten und nach wie vor am hervorstechendsten«.

Wenn man nicht durch die Coïncidenz sämmtlicher Linien zweier Spectra die Uebereinstimmung derselben nachweisen kann, dann zeigen schon die Untersuchungen Plücker's, Frankland's, Watt's und besonders die Entwickelungen Zöllner's, dafs man über die Natur eines Spectrums nicht durch eine vereinzelte Beobachtung, das ist eine Beobachtung unter einem bestimmten Drucke, sondern nur durch den Verlauf der ganzen Spectralerscheinungen Aufschlufs erhalten kann, die keineswegs von jener Einfachheit sind, wie sie es nach dem Princip des Hrn. Ångström seyn müfsten. Hätte Hr. Ångström dem Verlaufe der Spectralerscheinungen bei Wasserstoff mit steigendem Drucke einige Beachtung geschenkt, ich glaube er würde dann nicht mit dieser Sicherheit aus der Aehnlichkeit zweier Spectra das Bandenspectrum des Wasserstoffs für das Spectrum eines Kohlenwasserstoffs erklärt haben; es würden ihm ebenso einige Zweifel an der Deutung des in der Sauerstoffröhre beobachteten Linienspectrums als Chlorspectrum gekommen seyn, wenn er auf die Entstehung dieses Spectrums aus dem Bandenspectrum der Kohle, damals als solches des Sauerstoffs angesehen, geachtet hätte.

Auf die Frage der Variabilität der Spectra überhaupt einzugehen, ist hier nicht der Ort, die Fortsetzung der Spectraluntersuchungen wird dazu noch ausreichend Gelegenheit bieten, und in dieser Beziehung Klarheit verschaffen. Wie ich schon im vorigen Jahre in den *Comptes rendus* bemerkte, um die Frage, ob die Spectra überhaupt variabel sind, kann es sich nicht mehr handeln, sondern nur darum, ob die Veränderungen auf eine Veränderlichkeit des Emissionsvermögens hinweisen oder nicht.

Aachen, 15. November 1871.

II. *Ueber das Bildungsgesetz der Lichtenberg'schen Figuren; von Wilhelm von Bezold.*

(Schluſs von S. 363.)

§. 5. Einfluſs der Dichtigkeit der Luft.

Nachdem durch die vorhergehenden Untersuchungen nachgewiesen ist, daſs sowohl das Material des Isolators, als auch dessen Dicke, sowie die Gröſse der Belegung auf die entstehenden Staubfiguren keinen oder nur untergeordneten Einfluſs äuſsern, so bleibt nur mehr übrig, das Wesentliche der Erscheinung in der Bewegung der umgebenden Luft zu suchen. Es muſste demnach der Einfluſs der Luft insbesondere der ihrer Dichtigkeit einem eingehenden Studium unterworfen werden. Daſs letztere auf die Dimensionen der Figuren groſse Einwirkung äuſsert, war schon Lichtenberg bekannt, das Gesetz hierfür wurde von Reitlinger [1]) aufgesucht und auch richtig gefunden. Daſs er es aber auch bewiesen habe, möchte ich nicht behaupten; denn einerseits ist die Art und Weise, wie Hr. Reitlinger die Figuren herstellt, nämlich durch gleich viele Schläge des Inductionsapparates durchaus nicht einwurfsfrei, da man dadurch ein höchst complicirtes Phänomen, eine Reihe aufeinander gelagerter Figuren erhält, andererseits dürfte auch die Uebereinstimmung der mitgetheilten Zahlen mit dem vermutheten Gesetze nicht Jedermann so sehr befriedigen als Hr. Reitlinger selbst.

In der a. a. O. auf S. 363 mitgetheilten Tabelle findet man nämlich unter der Rubrik: »Kreis gelber Strahlen« die Zahlen 20,0, 25,0, 30,0, während sie nach dem Gesetze 20, 30, 40 heiſsen müſsten. Die letzte der gefundenen Zahlen weicht demnach um volle 25 Proc. von der berechneten ab, eine Abweichung, die doch ein wenig zu groſs ist, um daraus das Gesetz »mit Befriedigung« zu erkennen.

1) Wien. Ber. Bd. XLI S. 358 bis 376.

Es schien mir deshalb dringend geboten, die Versuche zu wiederholen, und ich that diefs in folgender Weise:

Ein tubulirter Recipient von 2,5 decim. Höhe und 2 decim. Durchmesser wurde mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen. Durch die eine dieser Bohrungen ging ein dicker Messingstift, der unten den etwas federnden Zuleiter trug. Die andere Bohrung nahm eine Glasröhre auf, welche durch einen mit einer Metallspirale gefütterten Kautschukschlauch mit einer Glasröhre von 700^{mm} Länge in Verbindung stand, welche senkrecht in ein offenes Quecksilbergefäfs eingetaucht war. Ein Maafsstab gestattete, die Erhebung der Quecksilbersäule über das untere Nivau abzulesen und so die Verdünnung der Luft mit Sicherheit zu bestimmen.

Auch hier wurde wieder das Princip der Stromtheilung angewendet, der eine Zweig, welche von der zweiten Kugel des Funkenmikrometers ausging, führte nach dem Recipienten, der andere zu einem anderen Zuleiter. Beide Zuleiter berührten mit ihren Spitzen kreisförmige Ebonitplatten, welche aus einem und demselben Stücke geschnitten und mit Belegungen von 108^{mm} Durchmesser versehen waren.

Die Resultate der Beobachtungen findet man in den folgenden Tafeln, welche jedoch nur die bestübereinstimmenden Versuche enthalten, während mifslungene ganz verworfen wurden.

Ein Versuch, bei welchem wegen etwas zu rascher Drehung der Scheibe der Maschine zwei Funken unmittelbar hintereinander übersprangen, wurde defshalb noch nicht als mifslungen betrachtet, da es sich bei der angewendeten Methode nur um die relative Gröfse der beiden gleichzeitig gebildeten Figuren handelt. Daher findet man in den Tabellen einige Figuren von bedeutend gröfserem Durchmesser verzeichnet.

Diese Tafeln geben unter B den äufseren (unreducirten) Barometerstand, unter M jenen des Manometers. Die Rubrik F enthält die Schlagweite, R die Durchmesser im luftverdünnten Raume, r der in freier Luft gebildeten Figuren. Die hierauf

folgende Verticalzeile giebt das Verhältnifs $\frac{r}{R}$, die letzte endlich unter D die Dichtigkeit der Luft im Recipienten. Die Dichtigkeit der äufseren Luft wurde als Einheit angesehen, mithin ist $D = \frac{B - M}{B}$.

Ist nun das Gesetz der Proportionalität zwischen Verdünnung und den Dimensionen der Figuren, welches Reitlinger aufgestellt hat, richtig, so müssen die beiden letzten Columnen die gleichen Zahlen enthalten. Die Vergleichung dieser beiden Reihen giebt demnach sofort einen Maafsstab für die Uebereinstimmung der Beobachtungen mit dem angegebenen Gesetze. Man könnte mithin diesen beiden Columnen ebensogut die Ueberschriften »beobachtet« und »berechnet« geben. Ich lasse nun die Zahlen folgen.

Dimensionen der positiven Figuren im luftverdünnten und lufterfüllten Raume.

B	M	F	R	r	$\frac{r}{R}$	$\Delta = \frac{B - M}{B}$
715	202	2	46	32	0,70	0,718
»	203	»	52	36	0,69	0,716
717	200	»	32	23	0,72	0,723
715	270	»	68	40	0,59	0,622
»	270	»	48,5	29	0,60	0,622
»	270	»	52	31	0,60	0,622
726	517	»	96	26	0,27	0,288
»	517	»	82	22	0,27	0,286
725	562	»	110	24	0,22	0,224
»	562	1	90	17,5	0,19	0,224
»	566	»	90	18	0,20	0,219
»	580	»	101	19	0,19	0,200
»	585	»	98	18	0,18	0,179

Dimensionen der *negativen* Figur im lufterfüllten und luftverdünnten Raume.

B	M	F	R	r	$\frac{r}{R}$	$\Delta=\frac{B-M}{B}$
722	200	1,5	9,0	6,8	0,75	0,723
»	200	2,0	14,0	9,4	0,67	0,723
»	200	»	10,0	7,0	0,70	0,723
715	245	1,5	8,0	4,8	0,60	0,657
»	245	1,5	8,0	5,0	0,62	0,657
»	245	1,5	8,7	5,5	0,63	0,657
»	370	»	25	12	0,48	0,484
»	365	»	20	8,1	0,40	0,491
»	368	»	13,2	5,7	0,43	0,48..
»	490	»	19	6	0,31	0,315
»	485	»	16,6	4,8	0,29	0,322
717	472	»	20,2	7,1	0,35	0,341
»	584	»	52,5	8,4	0,16	0,185
»	582	»	53,0	8,6	0,16	0,190
»	585	»	51,5	8,5	0,16	0,180
726	613	»	34	4,9	0,14	0,156
»	623	»	73	10	0,14	0,141
»	624	»	56	6,8	0,12	0,140
»	662	»	88	6	0,068	0,088
»	662	»	77	5	0,065	0,088

In diesen Tafeln ist die Uebereinstimmung zwischen dem vermutheten Gesetze und der Beobachtung gewifs so genau, als man es bei derartigen Beobachtungen nur irgend erwarten kann. Sie ist, wie voraussichtlich war, vollkommener bei den positiven als bei den negativen Figuren. Doch treten auch bei den letzteren erst dann nennenswerthe Abweichungen auf, wenn der Gröfsenunterschied zwischen den beiden gleichzeitig entstandenen Figuren ein sehr bedeutender ist. Bedenkt man aber, dafs alsdann Aenderungen von Bruchtheilen eines Millimeters bei den Dimensionen der kleineren Figur hinreichend sind, um vollkommene Ueber-

einstimmung herzustellen, so kann man diesen Abweichungen von Gesetzen keine grofse Bedeutung beimessen.

Immerhin darf nicht unbeachtet bleiben, dafs die Abweichungen von dem genauen Gesetze fast sämmtlich in demselben Sinne auftreten, so dafs die Vergröfserung im luftverdünnten Raume durchschnittlich ein wenig beträchtlicher ist, als man nach dem Gesetze der Proportionalität erwarten sollte. Ob der Grund hiefür im Wesen der Sache liegt, oder in der speciellen Anordnung des Versuches zu suchen sey, das wage ich nicht zu entscheiden.

Jedenfalls kommt man der Wahrheit sehr nahe durch das Gesetz: *die Dimensionen der Figuren sind unter sonst gleichen Verhältnissen der Dichtigkeit der Luft umgekehrt proportional.*

Hier sind jedoch unter »Dimensionen« nur die der positiven Figur, sowie des centralen Fleckes der negativen zu verstehen. Herr Reitlinger stellt die Behauptung auf, dafs die Figuren sich in allen ihren Theilen ähnlich blieben; diefs ist unrichtig, wie man aus der folgenden Tafel ersieht, in welche für eine kleine Anzahl von negativen Figuren nicht nur die Durchmesser der bestäubten Flecke, sondern auch jene der staubfreien Ringe aufgenommen wurden.

Dichtigkeit der Luft	Durchmesser der Figuren im luftverdünnten Raum			Durchmesser der Figuren im lufterfüllten Raum		
	Fleck	Ring	Q	Fleck	Ring	Q
0,49	20	32,5	1,6	8,1	15	1,8
0,48	25,0	39	1,5	12	23	1,9
0,48	13,2	20	1,5	5,7	14	2,4
0,34	20,2	29	1,4	7,1	15,4	2,2
0,19	53,0	70	1,3	8,6	22	2,5
0,18	52,5	62	1,2	8,4	18	2,1
0,18	51,5	60,5	1,2	8,5	17,0	2,0

Man sieht aus den mitgetheilten Zahlen sofort, dafs das Verhältnifs zwischen Ringdurchmesser und Fleckdurchmesser,

welches durch Q bezeichnet wurde, im lufterfüllten Raume nahezu constant bleibt, während es mit der Verdünnung der Luft abnimmt.

In dem nächsten Paragraphen werden noch weitere Versuche mitgetheilt werden, welche ein gänzlich verschiedenes Verhalten des Fleckes und des staubfreien Ringes darlegen.

Die bisher beschriebenen Versuche haben festgestellt, dafs von allen äufseren Umständen nur die Beschaffenheit der Luft, oder mit Berücksichtigung der Reitlinger'schen Beobachtungen, nur die Natur und der Zustand des Gases, in welchem die Figuren gebildet werden, einen wesentlichen Einfluſs auf die Lichtenberg'schen Figuren ausüben.

Eine solche Zustandsveränderung läfst sich auch durch Erwärmung hervorrufen. Es ist demnach zu erwarten, dafs eine Erwärmung der Platte nicht sowohl wegen der hiedurch erzielten Veränderung des Isolators als vielmehr wegen der Verdünnung der darauf ruhenden Luftschicht eine Vergröfserung der Figuren nach sich zieht.

Um diese Voraussetzung zu prüfen, wurde die schon früher oft benutzte gröfsere Ebonitplatte zur Hälfte über einer Gasflamme erwärmt uud dann gleichzeitig auf dieser und auf der kalten Hälfte Figuren erzeugt. Die Durchmesser der entstehenden Figuren waren auf der warmen Fläche jederzeit gröfser als auf der kalten.

Man übersieht diefs aus folgender Zusammenstellung:

Durchmesser positiver Figuren auf der erwärmten Fläche	kalten Fläche
45	35
43	35
65	55
44	35
45	38.

§. 6. Wirkung elektrostatischer Einflüsse. Gleichzeitige benachbarte Figuren.

Eine weitere Frage, welche zu untersuchen war, wenn Lichtenberg'sche Figuren zur Prüfung der elektrischen Entladung insbesondere bei Verzweigungen benutzt werden

sollten, ist die nach der Wirkung zweier solcher Figuren aufeinander, sey es, dafs sie gleichzeitig oder kurz nacheinander auf derselben Platte gebildet werden.

Schon eine oberflächliche Beobachtung genügt, um die Ueberzeugung zu begründen, dafs bei einer Probeplatte mit abgeleiteter Belegung eine solche Wechselwirkung nicht in merklicher Weise auftritt, so lange die Entfernung zweier benachbarter Figuren nur hinreicht, um bei vollkommen symmetrischer Ausbildung jeder einzelnen Figur ein Uebereinandergreifen ihrer Ränder zu verhindern.

Stehen dagegen die beiden Zuleiter einander so nahe, dafs eine Berührung stattfinden müfste, dann treten verschiedene Aenderungen in der Gestalt der Figuren ein.

Bildet man durch symmetrische Verzweigung gleichzeitig zwei positive Figuren, deren Mittelpunkte einander sehr nahe stehen, so werden die Strahlen der Figuren theils verkürzt, theils von der Mittellinie, welche die beiden Figuren von einander trennt, abgelenkt, so dafs ihre Spitzen nach aufsen gebogen werden. Figur 1, Taf. V wurde auf diese Weise erhalten.

Hiebei darf nicht unbeachtet bleiben, dafs die Strahlen, welche längs dieser Mittellinie verlaufen, etwas länger sind als die übrigen, so dafs die Doppelfigur im Sinne dieser Linie etwas ausgezogen erscheint.

Wendet man dagegen negative Elektricität an, so bemerkt man nur einen schmalen staubfreien Strich zwischen den beiden Flecken und nur an den Stellen, wo die Berührung zwischen den beiden Flecken beginnen müfste, eine kleine Veränderung der Radien.

Figur 7 der Tafel V zeigt eine solche Combination von zwei negativen Figuren.

Es zeigt demnach die Doppelfigur in einem Falle längs der Mittellinie eine Anschwellung, im anderen eine Einschnürung.

Wurde eine der Figuren früher hergestellt, so wird die später entstehende Figur auf jener Seite, wo sie in die schon vorhandene eingreifen mufs, verkümmert. Ein solcher

Eingriff findet zwar wirklich statt, aber nur in geringer Ausdehnung, die Strahlen der positiven Figur werden an jene Stelle, wo sie die vorher entstandene trifft, mannigfach verzerrt und verkrümmt, und verdecken hiebei theilweise die Strahlen der älteren Figur, die im Uebrigen keinerlei Veränderung erleidet.

War die erste Figur eine negative und stellt man nun in der Nachbarschaft eine positive her, so wird die letztere nach der ersteren hin ausgedehnt, die Strahlen derselben krümmen sich gegen die negative Figur zu und dringen theilweise in dieselbe ein, selbst wenn die Entfernung so grofs, dafs einer vollkommenen Ausbildung der positiven Figur nichts im Wege gestanden hätte. In diesem Falle erscheinen einige Strahlen der letzteren Figur bedeutend verlängert.

Aehnliche Erscheinungen treten ein, wenn man eine positive und negative Figur gleichzeitig herstellt, was dadurch geschehen kann, dafs man die Belegung der Probeplatte isolirt und dann einen Zuleiter mit der Elektricitätsquelle und einen benachbarten mit der Erde verbindet. Auch in diesem Falle umklammern bei richtiger Wahl der Entfernung die Aeste der positiven Figur den negativen Fleck.

Läfst man zuerst auf eine Probeplatte eine Glimmentladung übergehen, und stellt man dann auf dieser Fläche, welche nun bereits mit Elektricität bedeckt ist, Figuren dar, so werden diese symmetrisch, wenn sie sich in der Mitte des von der Glimmentladung bedeckten Kreises befinden, unsymmetrisch, wenn sie gegen die Peripherie zu liegen. Hiebei werden auf gleichnamigem Grunde die Figuren nach der Randseite der Glimmentladung zu gröfser, auf ungleichnamigem Grunde nach dem Centrum zu.

Hiebei tritt aber wiederum der schon oben berührte eigenthümliche Umstand hervor, dafs die positiven Figuren viel bedeutender verändert werden als die negativen, welche diese Einflüsse beinahe nur an der äufseren Peripherie des unbestäubten Ringes erkennen lassen, während der centrale

Fleck kaum von der Kreisform abweicht, und auch gegen die Spitze des Zuleiters nur geringe Excentricität zeigt.

Betrachtet man den Verlauf der positiven Aeste, so sieht man sofort, dafs sie so ziemlich mit den Kraftlinien zusammenfallen, welche sich ergeben, wenn man sich die Elektricitätsmengen, welche die Figuren bilden, in ihrem Mittelpunkte, d. h. in den Spitzen der Zuleiter vereinigt denkt. Diefs wird besonders anschaulich, wenn die beiden gleichzeitig entstehenden Figuren durch ungleiche Elektricitätsmengen gebildet werden und demnach verschiedene Gröfse haben. Alsdann wird die Trennungslinie zwischen den beiden Figuren eine krumme Linie, welche eine concave Seite der kleineren Figur zuwendet, gerade so wie es nach dem Verlaufe der Kraftlinien zu erwarten ist.

Die Herstellung solcher gleichzeitig gebildeter, aber ungleich grofser Figuren ist möglich durch Benutzung der Abzweigung, wie ich sie in einer früheren Abhandlung beschrieben habe. Zugleich lehrt aber alsdann der hier angestellte Versuch, dafs die Zeit, welche zur Erzeugung einer Lichtenberg'schen Figur nöthig ist, sehr grofs ist gegen die Zeitdifferenz, welche zum Durchlaufen der ungleich langen Zweige erforderlich ist. Denn man mufs doch annehmen, dafs in Wahrheit die Gleichgewichtsstörung an den verschiedenen Zuleiterspitzen nicht ganz gleichzeitig eintritt, wäre nun die eine Figur bereits fertig entstanden, während die andere erst ihre Bildung beginnt, so müfste die nachstehende Gesammtfigur jenen Charakter zeigen, welchen wir bei nacheinander entstandenen und theilweise aufeinander gelagerten Figuren haben kennen lernen.

Versuche durch Einwirkung sehr starker Elektromagnete eine Gestaltsänderung der Figuren hervorzurufen, haben kein Resultat ergeben. Wahrscheinlich würde eine solche auftreten, wenn man die Experimente in stark luftverdünnten Räumen vornähme, was jedoch bedeutende Schwierigkeiten darbietet, da die Figuren in diesem Falle sehr grofs werden.

Der Schlufs, den man aus den in diesem Paragraphen beschriebenen Versuchen ziehen mufs, lautet:

Während der Bildung einer Lichtenberg'schen Figur (im lufterfüllten Raume) gehen die Bewegungen der Elektricität auf der isolirenden Platte so langsam vor sich, dafs von elektrischen Kräften nur die elektrostatische Fernwirkung in Betracht kommt, d. h. das erste Glied des Weber'schen Grundgesetzes.

Aus der grofsen Verschiedenheit, welche positive und negative Figuren hinsichtlich elektrostatischer Einflüsse zeigen, folgt, dafs der Mechanismus der Entladung in beiden Fällen ein gänzlich verschiedener seyn mufs.

II.

§. 7. Bestehende Hypothesen über die Bildung der Lichtenberg'schen Figuren.

Die in dem vorhergehenden Abschnitte mitgetheilten Versuche müssen zu der Ueberzeugung führen, dafs sich die Lichtenberg'schen Figuren in hohem Grade zu einem Prüfungsmittel eignen. Während sie die Art der Entladung in unendlich mannigfaltiger Weise zeichnen und fixiren, sind sie fast gänzlich unbeeinflufst von allen jenen Umständen, deren Berücksichtigung grofse experimentelle Schwierigkeiten bieten würde.

Es fragt sich nun, ob die bisher angestellten Versuche auch in den Mechanismus der Figurenbildung einen Einblick gewähren und ob sie im Einklange stehen mit den bisher hierüber aufgestellten Hypothesen.

Wenn man von den älteren höchst unpräcisen Erklärungsversuchen absieht, so mufs man die Aufmerksamkeit zunächst auf jene Hypothese richten, welche von Riefs herrührt.

Ihr zufolge sollen die Eigenthümlichkeiten der beiden Arten von Figuren hydroelektrischen Ursprunges seyn. Sie lautet etwa folgendermafsen: Durch die Entladung wird ganz zuerst feuchte Luft gegen die Fläche geblasen und diese dadurch negativ elektrisch gemacht. Die nachfolgende Elektricität gelangt demnach auf eine gleichnamig elektrisirte Fläche, wenn sie selbst negativer Natur ist, sie findet eine

ungleichnamig elektrische Fläche vor, wenn sie positiv ist. Deshalb soll die negative Electricität zusammengehalten werden, während die positive sich strahlenförmig (warum?) ausbreiten mufs.

Gegen diese Erklärungsweise wurden von zwei Seiten Einwürfe erhoben, nämlich von Reitlinger [1]) und v. Waltenhofen [2]).

Ersterer zeigt, dafs Beimischungen zu dem feuchten Dampfstrome eine Umkehrung der charakteristischen Eigenthümlichkeiten der positiven und negativen Figuren hervorrufen müfsten, wenn die Ansicht von Riefs richtig wäre. v. Waltenhofen dagegen wies nach, dafs auch auf verschiedenartigen Oberflächen eine solche Umkehrung auftreten müfste. Weder in dem einen noch in dem anderen Falle trat eine solche Umkehrung wirklich ein. v. Waltenhofen verleiht seinem Einwurfe ein besonderes Gewicht durch den Umstand, dafs es ihm gelungen ist, durch Anwendung solcher verschiedener Oberflächen den Lullin'schen Versuch wirklich umzukehren. Hiedurch ist das Erklärungsprincip von Riefs für Lullin's Versuch als das richtige, für die Lichtenberg'schen Figuren aber als das unrichtige erwiesen.

Den aller schlagendsten Beweis gegen die Riefs'sche Hypothese liefert aber doch wohl der im vorigen Paragraphen beschriebene Versuch, bei welchem die Figuren auf Flächen gebildet wurden, welche vorher durch Glimmentladung mit Elektricität der verschiedenen Art bedeckt worden waren. Schon die allbekannte Thatsache, dafs durch Entladung in einer entstandenen Figur eine des entgegengesetzten Charakters auftritt, liefert einen Gegenbeweis.

Eine andere freilich ziemlich unbestimmte Hypothese rührt von Reitlinger her. Sie besteht im Wesentlichen in der Annahme, dafs die Formverschiedenheiten der Lichtenberg'schen Figuren auf denselben Ursachen beruhen, wie die Lichterscheinungen in den Geifsler'schen Röhren,

1) Wien. Ber. XLI S. 1 – 10 und S. 538 – 576. XLIII S. 531 – 544.
2) Pogg. Ann. CXXVIII S. 589 – 609.

d. h. in der verschiedenartigen Bewegung der elektrisirten Gastheilchen an den beiden Elektroden.

Hiedurch wurden die Lichtenberg'schen Figuren zu einer Erscheinung höherer Ordnung als sie nach der Riefs'schen Auffassung sind. Andererseits wird aber durch diese Hypothese eigentlich auch nichts anderes geleistet, als dafs Analogieen hergestellt werden zwischen diesem und einem anderen Phänomen, dessen Natur auch noch in tiefes Dunkel gehüllt ist.

Dafs zwischen den beiden Klassen von Erscheinungen der engste Zusammenhang besteht, bedarf eigentlich gar keines weiteren Beweises mehr, wenn man sich nur einmal die Mühe giebt, Lichtenberg'sche Figuren in einem finsteren Zimmer herzustellen. Dann sieht man, besonders wenn der Versuch im luftverdünnten Raume vorgenommen wird, dafs die Lichtenberg'schen *Figuren nichts anderes sind, als die festgehaltenen Bilder der Lichterscheinungen, welche man im Dunkeln beobachtet.*

Aufserdem aber erkennt man sofort an der negativen Scheibe den eigenthümlichen blauvioletten Ton, der das negative Licht charakterisirt, am positiven leuchtenden Stern die Eigenthümlichkeiten des positiven Lichtes und im staubfreien Ringe den dunklen Raum der Geifsler'schen Röhre.

Durch diesen einfachen Versuch ist eigentlich die Reitlinger'sche Behauptung, dafs beider Erscheinungen gleichen Ursprunges seyen, sofort erwiesen. Wir wollen nun sehen, ob es möglich ist, das Band zwischen beiden noch etwas enger zu knüpfen, und die Bewegungsformen, welche für die beiden Arten von Erscheinungen mafsgebend sind, genauer zu erforschen.

Durch die interessanten Untersuchungen von Plücker ist bewiesen, dafs man im positiven und im negativen Lichte ganz verschiedene Formen von Bewegungen vor sich hat. Die Bewegung der Elektricität oder elektrisirten Lufttheilchen findet im positiven Lichte der Geifsler'schen Röhre im Sinne der Röhrenaxe statt, während die Bewegungen

im negativen Lichte Wirbelbewegungen seyn müssen. *Hiebei bleibt es aber vollkommen unentschieden, ob die Bewegungen im positiven Lichte vom positiven zum negativen Pole oder vom negativen zum positiven vor sich gehen,* da es bei allen elektrodynamischen Erscheinungen ganz gleichgültig ist, ob negative Elektricität in dem einen oder positive in dem anderen Sinne bewegt wird. Dieser Punkt wurde von Hrn. Reitlinger übersehen und der gewöhnliche Sprachgebrauch über die Stromesrichtung auf die Bewegung der Lufttheilchen übertragen.

Dafs hiebei die Bewegung der Gastheilchen das maafsgebende Element ist, dafür sprechen nicht nur die Beobachtungen an Geifsler'schen Röhren, sondern auch die sämmtlichen bisher mitgetheilten Versuche über Lichtenberg'sche Figuren. Wenn dem aber wirklich so ist, wenn die Figuren ihre bezeichnenden Eigenthümlichkeiten nur verschiedenartigen Bewegungen der ponderablen Gastheilchen verdanken, dann ist zu erwarten, dafs auch bei Flüssigkeiten ähnliche Bewegungsformen möglich sind, und dort natürlich leichter zu beobachten als bei Gasen.

Es ist wirklich möglich, solche Analogie-Versuche zu machen, und ihrer Beschreibung soll der nächste Paragraph gewidmet seyn.

§. 8. Bewegungen ponderabler Flüssigkeiten, welche den Lichtenberg'schen Figuren analoge Erscheinungen zeigen.

Taucht man einen, mit einer klebrigen Flüssigkeit, gefüllten Pinsel in eine gröfsere Menge dieser Flüssigkeit, die sich in einer flachen Schale befinden mag, so wirft die Flüssigkeit im Momente des Eintauchens um den Pinsel herum einen kleinen Wall auf. Zieht man dagegen den Pinsel rasch heraus, so strömt Flüssigkeit aus weitem Umkreise in radialer Richtung nach. War die Oberfläche mit feinen Körperchen bedeckt, die für die Bewegung als Marken dienen, so ordnen sich diese in dem einen Falle zu einem kreisförmigen Ringe an, im anderen Falle zu einer sternförmigen Figur.

Es entstehen mithin bei dem plötzlichen Ausströmen von Flüssigkeiten Figuren, welche den negativen, beim Aufsaugen solche, die den positiven Lichtenberg'schen Figuren entsprechen.

Dieser eben beschriebene Versuch ist noch sehr unvollkommen. Es lag mir deshalb daran, ihn in präcise Form zu bringen und womöglich zu fixiren.

Dieſs gelang mir mit Hülfe einer Methode, deren sich die Buchbinder bedienen, um marmorirte Buchschnitte herzustellen. Sie thun dieſs, indem sie eine gallertartige Lösung von Tragantschleim in Wasser, den sogenannten Grund mit Farben bespritzen, welche mit Weingeist und frischer Rindsgalle angerührt sind. Diese Farblösungen schwimmen auf dem Grunde und ordnen sich bei verschiedenen Concentrationsgraden zu jenen eigenthümlichen marmorartigen Zeichnungen an, welche Jedermann kennt. Legt man nun ein Stück Papier auf, so läſst sich die ganze Farbe mit der Zeichnung abheben.

Um nun die Bewegungsformen, von denen eben die Rede war, zu fixiren, verschaffte ich mir gerade solchen Grund, goſs ihn in eine weite Schale und spritzte dann mit Hülfe eines steifen Borstenpinsels, dessen Haare ich von der Kante eines Lineals abspringen lieſs, eine Mischung von Saftgrün (*vert de vessie*)[1]) und anderen Farben, welche mit wenig Weingeist angerührt war. Der Grund bot dann das Bild einer mit lauter kleinen Flecken bedeckten Fläche dar; wurde nun ein Tropfen dünner, d. h. mit mehr Weingeist versetzter Farbe auf die Fläche gebracht, so breitete sich dieser kreisförmig aus, schob die übrigen Flecken vor sich her, so daſs man nun beim Abziehen ein Bild vor sich hatte, welches einen kreisförmig begränzten Fleck darbietet umgeben von einer Menge kleiner Fleckchen, welche meistentheils im Sinne der Peripherie etwas verlängert, mithin im Sinne des Radius des Fleckens etwas zusammengeschoben erscheinen. Hier hatte man also eine Flüssigkeitsmenge,

1) Ich wählte diesen Farbstoff, um der Anwendung der Galle überhoben zu seyn.

welche sich auf einer Fläche von innen nach aufsen von einem fixen Mittelpunkte aus bewegte. Fig. 3 Taf. VI wurde auf diese Weise erhalten.

Um nun auch die entgegengetetzte Bewegungsform zu erhalten, versuchte ich zuerst, die Farbhaut vom Grunde mit einer Pipette hinwegzusaugen. Ich überzeugte mich aber bald, dafs es auf diese Weise unmöglich sey, die Bewegung auf die Oberfläche zu beschränken, dafs Wirbelbewegungen im verticalen Sinne eintreten und die ganze Erscheinung dadurch verwickelt wird. Um diese Uebelstände zu beseitigen, bediente ich mich hierauf des folgenden Mittels.

Ein Trichter (Fig. 5, Taf. VI) mit kurzem weitem Halse wurde mit einem durchbohrten Korke verstopft. Durch die Bohrung dieses Korkes ging ein Glasrohr hindurch, welches oben zu einer ziemlich feinen Spitze ausgezogen war, unten war es mit einem Quetschhahn versehen. Der Trichter wurde mit gut filtrirtem Tragantschleim gefüllt, so dafs die Spitze des Glasrohres dicht unter der Oberfläche lag. Diese wurde nun mit der Farbe bespritzt und hierauf der Hahn geöffnet. Wie das Abströmen begonnen hatte, ordneten sich die Farbfleckchen zum schönsten Sterne an, wovon die Fig. 4, Taf. VI ein Bild giebt. *Dieser Stern wird um so regelmäfsiger, je rascher das Abfliefsen erfolgt, bei langsamem Abflufs erscheint er verzerrt.*

Auch auf andere Weise lassen sich diese Vorgänge fixiren. Gieſst man auf eine ebene Platte, z. B. eine Glastafel, einen Tropfen einer sehr flüchtigen Flüssigkeit, z. B. Aether oder Benzin, so breitet sich dieser zuerst aus, uud zieht sich dann bei überhandnehmender Verdunstung wieder zusammen. Man hat also hier zuerst eine Bewegung von innen nach aufsen und dann eine solche von aufsen nach innen. Hatte man nun die Tafel zuerst gleichförmig mit einem Pulver bedeckt, welches von diesen Flüssigkeiten nicht angegriffen wird, z. B. mit dem Gemische von Schwefel und Mennige, so wird dieses bei der Ausbreitung des Tropfens vor der Flüssigkeit hergeschoben und es entsteht

ein ziemlich regelmäfsiger kreisförmiger Rand, während beim nachfolgenden Zusammenziehen Streifen auf der Fläche zurückbleiben. Man kann diese Figuren ebenso wie die elektrischen Staubfiguren abdrucken. Fig. 8 der Tafel V ist auf diese Weise entstanden.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich demnach: *Verbreitet sich Flüssigkeit auf einer Fläche von einem Punkte nach einer Peripherie hin, so werden Theilchen, welche in der Flüssigkeit suspendirt sind, zu kreisförmigen Ringen angeordnet.*

Findet die Bewegung von der Peripherie nach einem Centrum hin statt, so ordnen sich solche Theilchen zu sternförmigen Figuren.

Sind solche Bewegungen Folgen plötzlicher Gleichgewichtsstörungen, so dafs kein dynamisches Gleichgewicht eintritt, so ist die Verbreitung der ersteren Bewegungsform eine geringere als jene der letzteren.

§. 9. Neue Hypothese über die Bildung der Lichtenberg'schen Figuren.

Die eben beschriebenen Experimente über das Ausfliefsen und Aufsaugen von Flüssigkeiten legen es nahe, den Versuch zu machen, die Entstehung der Lichtenberg'schen Figuren durch ähnliche Vorgänge zu erklären. Man müfste demnach annehmen, dafs die negative Figur durch Bewegungen der Lufttheilchen von der Spitze des Zuleiters nach aufsen, die positive durch Bewegung von aufsen nach der Spitze zu entstehe. Dafs die Bewegungsformen in beiden Fällen vollkommen verschieden seyn müssen, ist leicht verständlich. In dem einen Falle schreitet die Erschütterung von engeren Räumen nach weiteren, im anderen Falle von weiteren nach engeren hin. Man hat also hier einen Vorgang vor sich, welche man nach dem Sprachgebrauche der mechanischen Wärmetheorie als eine nicht umkehrbare Zustandsänderung bezeichnen mufs.

Es könnte einfacher erscheinen, die genannten Phänomene kurzweg vom Standpunkte einer unitarischen Ansicht aus

zu erklären und zu sagen, es existirt nur eine Elektricität: die negative, man hat es demnach bei einer negativen Entladung mit einem Ausströmen, bei einer positiven mit einem Einströmen zu thun. Ich würde mich unbedingt einer solchen Auffassung zuwenden, wenn man im fraglichen Falle nur Bewegungen von Elektricität vor sich hätte, da aber hier offenbar die Bewegung des ponderablen Gases eine Hauptrolle spielt, so scheint es zweckmäfsig, zunächst dieser die Aufmerksamkeit zu widmen und sich vor zu weit gehenden Folgerungen zu hüten.

Ist nun wirklich die entgegengesetzte Richtung der Bewegung die Ursache der Formverschiedenheit der beiden Arten von Figuren, so müssen diese Charaktere derselben umgekehrt werden, wenn man die Entladungen von einer Peripherie nach dem Centrum vor sich gehen läfst.

Dann würde bei der negativen Entladung die Erschütterung von weiteren Zonen nach engeren fortschreiten, bei der positiven aber von weiteren nach engeren.

Der Versuch gelang, und zwar auf folgende Weise:

Auf eine Ebonitplatte wurden Stanniolringe geklebt von verschiedenem Durchmesser und geringer Breite, so z. B. von 30^{mm} innerem Durchmesser und 2^{mm} Breite. Die andere Seite derselben war unbelegt. Darauf wurde ein Zuleiter auf den Ring aufgesetzt, ein anderer mit der Erde verbundener war unten an die Platte gedrückt, so dafs seine ideale Verlängerung durch das Centrum des Ringes ging. Liefs man nun einen negativen Entladungsfunken mit Hülfe der Zuleiters auf den Ring gehen, so erhielt man auf der oberen Fläche die Figur 10 der Tafel V, auf der unteren die Figur 9. Bei einer positiven Entladung hingegen setzte sich der Staub nur auf dem Stanniolringe selbst und in dessen nächster Umgebung ab, so dafs man einen scharf begränzten gelben Reif vor sich hatte. Eine Abbildung hievon scheint mir überflüssig. Auf der unteren Fläche ergab sich in diesem Falle ein gewöhnlicher negativer Fleck. Erst wenn die Schlagweite eine gewisse Gränze überstieg, zweigten sich von dem Reife nach aufsen positive Aeste ab.

In diesen Versuchen sind demnach die charakteristischen Eigenthümlichkeiten der Lichtenberg'schen Figuren wirklich umgekehrt.

Die negative Elektricität verbreitet sich von einer kreisförmigen Peripherie aus in Strahlen nach innen, die positive Entladung zeigt eine kreisrunde begränzte Figur und breitet sich bei gleicher Intensität d. h. bei gleicher Schlagweite viel weniger aus als die negative.

Am allermerkwürdigsten ist jedoch die Figur 9 Taf. V, Hier hat man einen vollständigen negativen Stern, aber mit einwärts gekehrten Spitzen, umgeben von einem positiven Strahlenkranze.

Man kann die Versuche auch noch etwas abändern. Wendet man nämlich eine Platte an, welche auf ihrer unteren Seite belegt ist, und führt man nun einen Zuleiter auf den Stanniolring, den anderen mit der Erde verbundenen auf den Mittelpunkt des Ringes, so erhält man bei negativer Entladung wiederum rothe Strahlen, welche vom Ringe nach dem Mittelpunkte streben, während die Ausbreitung der Figur nach aufsen eine sehr beschränkte bleibt. Fig 11 Taf. V bei stärkerer, positiver Entladung aber erhält man auf der äufseren Peripherie des Ringes einen schönen gelben Strahlenkranz, auf der inneren hingegen keine oder nur wenige verkümmerte Aeste. Schwache positive Entladungen geben abermals nur einen Ring. Hier ist also wenigstens bei negativer Entladung wieder eine Umkehrung der bezeichneten Formverschiedenheiten vorhanden.

Wenn nun auch diese Versuche sehr zu Gunsten der aufgestellten Hypothese sprachen, so schien es mir doch unerläfslich, sie noch weiterer Prüfung zu unterwerfen.

Nachdem ich einmal die Uebezeugung gewonnen hatte, dafs bei den fraglichen Erscheinungen die Luft eine Hauptrolle spiele, so war zu erwarten, dafs materielle Hindernisse z. B. verticale Scheidewände diese Bewegung wesentlich beeinflussen, und dafs dadurch Wirbelbewegungen entstehen würden, welche auch auf die Bewegungsrichtung Rückschlüsse gestatten würden.

Es wurden deshalb kleine Platten aus Hartgummi von etwa 2 ctm. Höhe 2mm Dicke und verschiedener Breite senkrecht auf Platten befestigt und nun von verschiedenen Stellen aus Entladungen auf dieselbe geschickt. Um mit etwas gröfseren Dimensionen arbeiten zu können, wurden diese Versuche im luftverdünnten Raume vorgenommen. Sie gelingen jedoch sämmtlich ebensogut in freier Luft, nur mufs man dann als Hindernisse viel feinere Plättchen oder stärkere Entladungen anwenden, wodurch die Versuche schwieriger und zeitraubender werden.

Der erste Versuche in dieser Art wurde folgendermafsen angestellt. Eine einzige rechteckige Scheidewand wurde so auf der kreisförmigen Platte befestigt, dafs sie auf einem Radius derselben senkrecht stand. Der Zuleiter wurde im Centrum der Platte aufgesetzt und dann ein positiver Entladungsschlag auf die Platte geführt, dessen Stärke hinreichend war, um die Scheidewand noch in den Bereich der entstehenden Figur zu bringen.

Das Resultat des Versuches erblickt man in Fig. 13 der Tafel V. Es scheint mir in hohem Grade für die oben ausgesprochene Annahme zu sprechen, dafs bei der Entstehung der positiven Figur die Bewegung der Luft von aufsen nach dem Zuleiter hin vor sich gehe. Für's erste sieht man sofort, dafs elektrostatische Wirkungen hier nicht mafsgebend sind, denn Kraftlinien sind es gewifs nicht, nach welchen die um die Ecken der Scheidewand gebogenen Strahlen verlaufen. Die Kraftlinien im ersten Augenblicke des Entstehens sind lauter Gerade, welche durch die Spitze des Zuleiters gehen und auch in jenem Augeblicke, wo man sich die Bildung der Figur soweit fortgeschritten denkt, dafs die beiden Ecken der Scheidewand von ihr erreicht werden müfsten, die Kraftlinien noch immer einen ganz anderen Verlauf zeigen, als die Strahlen der vorliegenden Figur wie eine einfache Ueberlegung ergiebt. Fragt man sich aber, welche Formen zu erwarten wären, wenn man annimmt, dafs das eine Mal von dem Mittelpunkte der Figur aus Luft mit Heftigkeit gegen die Scheidewand geblasen, das andere Mal

aufgesogen werde, so findet man dafs im ersteren Falle der Luftstrom vorzugsweise im Sinne der erweiterten Scheidewand sich verbreiten müfste, während im zweiten Falle Wirbelbewegungen entstehen, welche genau der eben erhaltenen Figur entsprechen.

Noch auffallender tritt diese Uebereinstimmung hervor, wenn man zwei senkrechte Scheidewände so anbringt, dafs sie einen Keil mit fehlender verticaler Kante bilden, und man die Spitze des Zuleiters in der Mittellinie der Grundfigur anbringt, dann sieht man wie sich die Aeste der positiven Figur dort, wo sie aus dem trichterartigen Raum austreten, vollständig umbiegen, gerade so wie es der Fall ist, wenn man den ähnlichen Vorgang in einer Flüssigkeit durch Aufsaugen herstellt.

Macht man nun die gleichen Versuche mit negativer Elektricität, so treten eigenthümliche Erscheinungen ein. Nach der entwickelten Hypothese hätte man zu erwarten, dafs bei dem Versuche mit der einen senkrechten Wand die entstehende Figur vorzugsweise im Sinne der verlängerten Grundlinie der Wand erweitert sey. Diefs ist auch wirklich der Fall, aber nur in geringem Grade. Statt dessen beobachtet man, dafs die Scheidewand für negative Entladungen ganz wirkungslos bleibt, wenn sie nicht eine beträchtliche Höhe hat. Während in einem etwa auf die Hälfte luftverdünnten Raume für die positive Elektricität bei Schlagweiten von 2 bis 3^{mm} Scheidewände von wenigen Millimetern Höhe ein vollständiges Bewegungshindernifs bilden, so werden unter sonst gleichen Umständen Wände von 2 bis 3 Ctm. Höhe von negativen Entladungen fast unbehindert überschritten. Ja es kann alsdann die entstehende Figur sogar eine Erweiterung jenseits der Wand zeigen. Erst bei beträchtlicherer Höhe der Wand bi
auch für die negative Entladung ein wesentliches Hi
In freier Luft sind, wie zu erwarten, geringere Höh
hinreichend.

Diefs eigenthümliche Verhalten erweckte in
Verlangen, die ganzen Vorgänge während ihrer E

und nicht nur in ihren Endproducten, den Staubfiguren, zu beobachten. Ich wiederholte sie deshalb im Dunklen. Hiebei zeigten sich sofort die merkwürdigsten Verschiedenheiten zwischen der positiven und negativen Entladung. Erstens wurde, wie schon oben erwähnt, constatirt, dafs die Lichtenberg'schen Figuren gar nichts weiter sind als die fixirten Bilder der Lichterscheinungen im Augenblicke der Entladung. Während aber diese Lichterscheinungen bei der positiven Entladung auf die Oberfläche der isolirenden Platte beschränkt bleiben, und höchstens noch ein ganz kurzes Stück des Zuleiters leuchtet, so ist er bei negativer Entladung auf bedeutende Ausdehnung hin von Licht umgeben. Ist eine mäfsig hohe Scheidewand vorhanden, so stürzt sich das bekannte blauviolette Licht wie ein Wasserfall über diese Wand herab. *Die negative Entladung auf eine isolirende Platte bildet demnach einen Kegel oder ein Paraboloïd, dessen Axe den Zuleiter und dessen Basis die negative Lichtenberg'sche Figur ist, die positive hingegen beschränkt sich auf die isolirende Fläche, beziehungsweise auf die dicht darüber lagernde Luft oder Gasschicht.*

Man kann diese Thatsache noch auf verschiedenen anderen Wegen beweisen. Legt man z. B. auf eine gewöhnliche Probeplatte eine andere unbelegte isolirende Platte, so dafs sie den Zuleiter, der auf der unteren aufsitzt, berührt, so bildet sich bei positiver Entladung nur auf der unteren, bei negativer auch auf der oberen Platte eine Lichtenberg'sche Figur. Auch wenn man eine isolirende Platte mit einem Loche versieht und durch dieses Loch Funken überspringen läfst zwischen zwei Spitzen, deren eine ein wenig in die Oeffnung hineinragt, während die andere aufserhalb derselben steht, ergeben sich die Figuren auf der Platte im Einklange mit der Annahme, dafs die positive Entladung nur von dem Endpunkte der Elektrode, die negative hingegen von einer gröfseren Länge derselben ausgeht. Diese Thatsache ist übrigens von den Geifsler'schen Röhren her längst bekannt.

Aus dieser Verschiedenheit erklären sich auch die in

§ 6 erwähnten eigenthümlichen Versuche, nach welchen die negativen Figuren elektrostatischen Einflüssen viel weniger unterworfen sind als die positiven. Während nämlich im letzteren Falle die ganze, im Sinne der Plattenfläche ausgeübte elektrostatische Kraft zur Geltung kommen kann, da es immer eine Richtung giebt, in welcher sie ganz mit der Bewegungsrichtung der Elektricität auf der Fläche zusammenfällt, so kommen solche Kräfte bei der negativen Entladung, die im Wesentlichen eine Bewegung im Sinne der Normalen der Fläche ist, nur als untergeordnete Componente in Betracht.

Alles zusammengefafst ergaben sich aus der ganzen Untersuchung die folgenden Resultate.

Der Charakter einer Lichtenberg'schen Figur hängt vor Allem von der Art der Entladung ab. Auch bei einfachen positiven Entladungen sind verschiedene Typen vorhanden, je nach der Zeit, welche die Bildung der Figur in Anspruch nahm. Rasche Entladungen bedingen regelmäfsige Figuren mit geradlinigen gleichlangen Strahlen; alle Umstände, welche die Entladung auf die Platte verzögern, verursachen Verzerrungen der Figuren.

Die Gröfse der Lichtenberg'schen Figuren hängt unter sonst gleichen Umständen nur von der Spannung ab, welche nach Verbindung des geladenen Systemes mit dem Zuleiter auf beiden zusammen herrscht. War die auf dem Systeme vorhandene Elektricitätsmenge einigermaafsen grofs gegen jene Menge, welche sich in Form der Figur auf die Probeplatte lagert, so ist diese Endspannung nahezu gleich der ursprünglich auf dem Systeme herrschenden. Alsdann ist die Gröfse der Figuren nur bedingt durch die Spannung der Elektricität auf dem als Quelle dienenden Systeme, d. h. durch die Schlagweite.

Die Dicke der Probeplatte und die Gröfse der Belegung sind nur von untergeordnetem Einflusse auf die Dimensionen der entstehenden Lichtenberg'schen Figuren. Nur bei ganz dünnen und ganz dicken Platten macht sich ein solcher

Einfluſs entschieden geltend und zwar werden die Figuren in beiden Fällen kleiner als bei mittleren Dicken. Zugleich ändert sich die Art der Entladung, indem sie durch geringere Dicken beschleunigt wird. Hiebei ändert sich auch das Gröſsenverhältniſs der positiven und negativen Figuren. Die Gröſse der Belegung macht erst dann einen Einfluſs geltend, wenn sie den Dimensionen der entstehenden Figuren nahe kommt oder unter diese herabsinkt.

Gröſse und Charakter der Lichtenberg'schen Figuren sind unter sonst gleichen Umständen auf allen von mir untersuchten Isolatoren die gleichen, sofern diese keine anisotrope krystallinische oder solchen Krystallen analoge Structur haben. Nur die Schönheit und Dauerhaftigkeit der Figuren wird durch das Material des Isolators bedingt. Häufig ist es unmöglich durch nachfolgendes Bestreuen eine Figur zu erhalten, man muſs dann vorher das Pulver aufstreuen und sogenannte vertiefte Figuren herstellen.

Auf Holz entstehen elliptische Figuren wie auf Krystallen, aber die groſse Axe der Ellipsen steht beim Holze senkrecht auf der Richtung der gröſsten Wärmeleitung.

Die Dimensionen der Figuren sind unter sonst gleichen Umständen der Dichtigkeit der Luft umgekehrt proportional. (Hievon ist ausgenommen der staubfreie Ring, welcher die negative Figur umgiebt.)

Die Figuren sind elektrostatischen Einflüssen unterworfen und zwar die positive sowie der staubfreie Ring der negativen in viel höherem Grade als der negative Kernfleck.

Die Hypothese von Riefs, welche die bezeichnenden Formverschiedenheiten der positiven und negativen Figur auf hydroelektrischen Ursprung zurückführen will, ist unhaltbar. Dagegen wird der von Reitlinger vermuthete Zusammenhang zwischen den Lichterscheinungen in den Geiſsler'schen Röhren und den Staubfiguren durch alle Versuche bestätigt.

Führt man die Versuche im Dunklen aus, so sieht man besonders im luftverdünnten Raume dieselben Figuren als leuchtende Erscheinungen, welche beim nachfolgenden Bepu-

dern als Staubfiguren auftreten. Hiebei beschränkt sich bei einer positiven Entladung die Lichterscheinung fast nur auf die Oberfläche der Platte, während bei der negativen Entladung der Zuleiter bis in ziemliche Höhe von blauviolettem Lichte umgeben scheint. Durch künstliche Hindernisse, welche man der entstehenden Figur in den Weg legt, läfst sich die gleiche Eigenthümlichkeit der beiden Arten von Entladungen nachweisen.

Da man bei den Geifsler'schen Röhren sich keinen anderen Träger der Elektricität denken kann als das Gas, in welchem die Entladung stattfindet, und die Natur und der Zustand desselben auch bei den Lichtenberg'schen Figuren unter all den verschiedenen wirkenden Umständen die weitaus bedeutendste Rolle spielt, so liegt es nahe, die Ursache der Formverschiedenheiten der Figuren in verschiedenen Bewegungsformen des umgebenden Gases, beziehungsweise der Luft, zu suchen.

Bei dem Aus- und Einströmen von Flüssigkeiten aus oder in feine Röhren, welche eine gröfsere horizontale Fläche der gleichen Flüssigkeit berühren, treten Erscheinungen ein, welche den Lichtenberg'schen Figuren vollkommen analog sind. Kleine Körperchen, welche als Marken auf der Flüssigkeit schwimmen, ordnen sich in dem einen Falle zu einem Ring oder Fleck, im anderen zu einem Sterne an.

Diefs führt zu der Vermuthung, dafs bei der positiven Entladung eine Bewegung gegen den Zuleiter hin stattfinde, bei den negativen eine solche vom Zuleiter gegen die Peripherie, die aber dann nicht im radialen Sinn bleiben kann, sondern zu Wirbelbewegungen Anlafs geben mufs.

Das verschiedene Verhalten des positiven und negativen Lichtes der Geifsler'schen Röhren gegen Magnete stimmt hiemit überein.

Ist diese Anschauung aber wirklich begründet, so müssen die charakteristischen Formverschiedenheiten der elektrischen Staubfiguren eine völlige Umkehrung erfahren, wenn man nicht, wie gewöhnlich, die Entladung von einer Spitze oder

überhaupt einem Centrum aus auf die Platte gehen läfst, sondern von einer Peripherie aus gegen ein Centrum.

Wirklich nehmen unter diesen Bedingungen die negativen Figuren den strahligen Charakter an, während die positiven reine und stumpfe Ränder zeigen. Auch die Ausdehnung der negativen Figuren ist hiebei unter sonst gleichen Umständen gröfser als die der positiven.

Man ist demnach wirklich berechtigt anzunehmen, dafs die Formverschiedenheit der Figuren dadurch entsteht, dafs bei der Entladung positiver Elektricität auf eine Platte die Bewegung der elektrisirten Gastheilchen von aufsen nach innen und zwar dicht auf der Oberfläche vor sich geht, bei negativer hingegen von der Axe eines Kegels aus, der den Zuleiter bis auf mäfsige Höhe umgiebt und dessen Basis die negative Figur ist. Die negative Entladung wäre demnach begleitet von einer Bewegung von innen nach aufsen und von oben nach unten, wenn der Zuleiter senkrecht auf die obere Fläche der Probeplatte aufgesetzt ist[1]).

München im August 1871.

III. *Ueber den Einfluſs der astronomischen Bewegungen auf die optischen Erscheinungen; von Ed. Ketteler.*

4. Erweiterung des Doppler'schen Princips.

Bei der bisherigen Untersuchung über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in bewegten Mitteln genügte es, sich die primitiven Erschütterungen als einzelne, in beliebigen Zeitintervallen erfolgende Stöfse vorzustellen. Nun befinden sich die wirklichen Lichtquellen in einem Zustande periodischer Bewegung, sie senden nach Ablauf regelmäfsig wiederkehrender Epochen, ihrer sogenannten Schwingungsdauer, gleichartige Impulse in das umgebende Mittel, und diese gleichen Schwingungszustände theilen die Strahlen

1) Auf S. 355 (Heft XI) Z. 4 v. o. lies Fig. 1 u. 2 Taf. VI statt Fig. 14 u. 15.

und Wellennormalen in gleichlange Strecken, die sogenannten Wellenlängen. Sofern nun die Schwingungsform innerhalb dieser Einzelwellen nur abhängt von der Art der Succession der spontanen Erschütterungen selber, so kann dieselbe auch nicht durch Translation geändert werden. So bleibt denn nur noch die Frage zu beantworten, welchen Einflufs die Bewegung eines Mittels und seiner Scheidewände auf die Längen der durchgehenden Wellen ausübt.

Man übersieht nun leicht, dafs wir auch im Folgenden bei der Vorstellung einzelner, getrennter Wellenstöfse verbleiben dürfen; nur haben wir dieselben in gleichen Abständen zu denken. Und wenn die Gröfse eines solchen Abstandes mit λ, die Geschwindigkeit der Fortpflanzung von Theilchen zu Theilchen mit v und die Zeit, innerhalb welcher der eine Impuls in die relative Lage des nächstfolgenden eintritt, mit T bezeichnet wird, so besteht die Relation:

$$\lambda = v \,.\, T.$$

T ist also die Zeit, nach Ablauf deren ein bestimmter Punkt des Mittels je wieder einen gleichen Stofs erhält, also seine Schwingungsdauer.

Wichtig sind noch die Punkte der Scheidewand, die den Uebergang der Stöfse von einem Medium zum andern vermitteln; sie mögen secundäre Lichtquellen heifsen. Es ist klar, dafs sie jeden Stofs, sowie er eintritt, auf die andere Seite hinübertragen. — Dagegen wird es im allgemeinen gleichgültig seyn, ob auch die Schwingungsdauer der primären Lichtquelle bekannt ist oder nicht.

27. Nach diesen Vorbemerkungen wende ich mich zunächst zur Modification der Wellenlänge durch die Brechung. Es sey PQR (Fig. 10 Taf. IV) ein Prisma, auf dessen Vorderfläche eine ebene Welle senkrecht auffällt. Da die Brechung an der Hinterfläche als Beugungserscheinung aufgefafst werden kann, so mufs, wenn GH die austretende Welle und AG und BH zwei beliebige Strahlen sind, der Gangunterschied:

$$17. \qquad \frac{AG}{\lambda'} - \frac{BH}{\lambda} = 0$$

seyn, und diese Relation läfst sich zur Auffindung des Austrittswinkels benutzen. Bewegt sich das Prisma in der Richtung des Lothes CA und ist EF die austretende Welle, so tritt an die Stelle jener die analoge Gleichung:

$$\frac{AE}{\lambda'_1} - \frac{BF}{\lambda} = 0,$$

wo $\lambda'_1 = \lambda'\left(1 + \frac{g}{v'}k\right)$ bedeutet. In der That ist nahezu:

$$AE = AG\left(1 + \frac{g}{v'}\right),\ BF = BF' + AG\frac{g}{v'}\cos(e' - r),$$

und so kommt zunächst, weil noch $\lambda' = \frac{\lambda}{n}$:

$$n\left(1 + \frac{g}{v'}\right)\left(1 - \frac{g}{v'}k\right)\sin r - \sin e' - \frac{g}{v'}\sin r\cos(e' - r) = 0.$$

Wird ferner $e' = e + \Delta e$ gesetzt und nach Δe aufgelöst, so ergiebt sich:

$$\Delta e = \frac{g}{v}[n(1 - k) - \cos(e - r)]\operatorname{tang} e,$$

und dieser Werth ist identisch mit dem, der früher auf umständlicherem Wege erhalten wurde. Sofern λ'_1 und λ zwei in der gleichen Zeit durchlaufene Wegstrecken bedeuten, so erscheint das erhaltene Resultat selbstverständlich. Die Annahme dagegen, dafs λ'_1 und λ sich auch in dem vorhin definirten Sinne als innere und äufsere Wellenlänge entsprechen, wäre nur dann richtig, wenn sich im Innern des Prismas die Schwingungsdauer constant erhielte.

28. Betrachten wir jetzt die Vorgänge näher und zwar zuvörderst die Bedingungen, unter denen zwei aufeinander folgende Wellen durch die Vorderfläche eintreten. Hat (Fig. 11) diese Fläche die Lage PQ und sind AB und CD um $\lambda = vT$ von einander abstehende, gleichartige Wellenstöfse, so tritt im gezeichneten Moment AB in's Prisma ein und wandert mit der absoluten Geschwindigkeit $v'_1 = v' + gk$ weiter.

Nach Verlauf der Zeit T befindet sich Welle CD in AB und Welle AB etwa in $E'F'$. Mittlerweile hat sich aber die Scheidewand mit der Geschwindigkeit g vorgeschoben;

sie werde von der nachrückenden Welle in $A'B'$ erreicht. Während der kurzen Zeit $\frac{AA'}{v}$ schreitet aber auch die vorhergehende Welle von $E'F'$ nach EF fort, und andererseits ist eine dritte Welle in die Lage CD gekommen.

Die Bewegung der Scheidewand hat sonach den Abstand zweier inneren Wellen aus AE' in $A'E$ umgewandelt. Dieser Abstand $A'E$ ist die wirkliche innere Wellenlänge, denn er kommt in gleicher Weise sämmtlichen im Innern des Prismas sich folgenden Wellenstöfsen zu; er werde durch λ_i bezeichnet. Man hat nun in Berücksichtigung der Proportionen:

$$CA' : AA' = v : g$$
$$EE' : AA' = v'_1 : v$$

die folgenden Gleichungen:

$$CA'\left(1 - \frac{g}{v}\right) = CA, \quad A'E = AE' + CA'\frac{g}{v}\left(\frac{v'_1}{v} - 1\right).$$

Die sämmtlichen in Betracht kommenden Längen sind demnach definirt, resp. mit einander verknüpft durch die Relationen:

$$\lambda = vT, \quad \lambda' = v'T, \quad \lambda = \lambda' n$$

18. $$\lambda'_1 = v'_1 T = \lambda'\left(1 + \frac{g}{v'}k\right), \quad \lambda_i = \lambda'_1\left[1 - \frac{g}{v}(n-1)\right]$$ [1]

und:

19. $$\lambda_i = \lambda'\left\{1 + \frac{g}{v}[n(k-1)+1]\right\},$$

Da $k = \frac{n^2-1}{n^2}$ gefunden wurde, so schreibt sich für letztere auch:

19_b. $$\lambda_i = \lambda'\left(1 + \frac{g}{v}\frac{n-1}{n}\right).$$

29. Wenden wir uns jetzt zur zweiten Brechung. Seyen AB und CD (Fig. 12.) zwei um λ_i von einander abstehende innere Wellen, und es stofse im gezeichneten Moment gerade AB auf die Hinterfläche QR auf. Der Gränzpunkt A mag so gewählt seyn, dafs genau $AE = AC = \lambda_i$. In dem

1) Fresnel und ebenso Billet (*Traité d'optique physique I*, 88) verwechseln λ_i und λ'_1, ein Fehler, dessen Consequenzen von Klinkerfues (l. c. 23) beleuchtet werden.

Augenblick, in dem AB als Welle EF das Prisma verläfst, befindet sich Welle CD in der Lage AB, die Scheidewand aber in der vorgerückten Lage E. Es hat also die neue Welle AB, um diese letztere zu erreichen, noch eine Strecke $A'A$ im Glase zurückzulegen, und in dem Augenblick befindet sich die Scheidewand in $E'B'$. Wiederum vergeht die volle zur Brechung erforderliche Zeit $\frac{\lambda_i}{v'_1}$, und nach Ablauf derselben erscheint $A'B'$ aufserhalb des Prismas in der Lage $E''F''$.

Ist mittlerweile die in E ausgetretene Welle bis KH vorgerückt, so ist der Abstand dieser beiden einander folgenden Wellen $= fH$, und da derselbe für sämmtliche austretende Stöfse sich constant erhält, gleich der Wellenlänge des gebrochenen Lichtes. Diese Wellenlänge werde bezeichnet durch Δ.

Die Zeit, welche die zweite Welle gebrauchte, um von der Lage AB in die Lage $E''F''$ übergeführt zu werden, ist offenbar

$$\frac{AA' + \lambda_i}{v'_1},$$

und während derselben durchläuft die erste die Strecke

$$FH = \frac{v}{v'_1}(AA' + \lambda_i).$$

Die gesuchte Wellenlänge ist daher gleich der Differenz:

$$FH - Ff = \frac{v}{v'_1}(GE' + \lambda_i) - EE''\cos(e' - r)$$

$$= \frac{v}{v'_1}\lambda_i + GE'\left(\frac{v}{v'_1} - \cos(e' - r)\right).$$

Nun ist:

$$GE' = GE\left(1 + \frac{g}{v'_1}\right) = \frac{g}{v'_1}\lambda_i\left(1 + \frac{g}{v'_1}\right);$$

man erhält daher bei Vernachlässigung der kleinen Gröfsen höherer Ordnung:

$$\Delta = \frac{v}{v'_1}\lambda_i\left[1 + \frac{g}{v}(n - \cos(e - r))\right],$$

oder wenn λ_i mittelst der letzten der Gleichungen 18 durch $\lambda'_1 = v'_1 T$ ersetzt wird:

20. $$\Lambda = \lambda\left[1 + \frac{g}{v}(1 - \cos(e - r))\right].$$

So ist denn die Wellenlänge des durchgegangenen Lichtes aus ihrem ursprünglichen Werthe in den vorstehenden umgewandelt; dieser letztere wird nur dann $= \lambda$, wenn $e = r = o$, d. h. wenn keine Ablenkung stattfindet.

30. Es möge gestattet seyn, dieselben Betrachtungen noch auf die Spiegelung auszudehnen. Begnügt man sich mit dem einfachen Falle, dafs dieselbe im Weltäther vor sich geht, so gestalten sich die Verhältnisse leicht. Sey PQ (Fig. 13.) die Projektion eines Spiegels, der sich in der Richtung des Lothes mit der Geschwindigkeit g' bewegt. Eine erste Welle AB braucht zur Reflexion die Zeit $\frac{BC}{v} = \frac{\lambda}{v}$ und gelangt so in die Lage CI. Inzwischen wird die vorhergehende Welle in die Lage AB gekommen seyn; sie findet den Spiegel in der Stellung ED und gebraucht, um ihn in D' zu erreichen, die sehr kleine Zeit $\frac{DD'}{v}$. Jetzt erst beginnt ihre Reflexion, und wenn sie schliefslich in die Lage KF gekommen, hat vom Punkte K ab die erste Welle bereits eine Strecke $= AD'$ zurückgelegt. Es ist also:

$$\Lambda = \lambda + AD' - CF = \lambda + AD'\left\{1 - \sin[e - (90 - r)]\right\}$$

Setzt man $AD' = AD = \frac{g}{v}\frac{\lambda}{\cos e}$ und in der Klammer $e = r$, so kommt:

21. $$\Lambda = \lambda\left(1 + 2\frac{g}{v}\cos e \cos\psi\right),$$

wenn nämlich die Bewegungsrichtung mit dem Lothe den Winkel ψ bildet, so dafs $g' = g\cos\psi$. Also auch die Spiegelung ist mit einer Aenderung der Wellenlänge verknüpft.

31. Die erhaltenen Resultate, die in den Gleichungen 19, 20 und 21 enthalten und mittelst geometrischer Betrachtungen gewonnen sind, lassen sich noch auf einem anderen und zwar kürzeren Wege erzielen. Derselbe besteht in successiven Anwendungen des Doppler'schen Princips und läfst sich folgendermafsen ausführen.

Seyen λ und T Wellenlänge und Schwingungsdauer einer auf die Vorderfläche des Prismas (Fig. 10.) auffallenden Welle. Da diese Scheidewand vor dem ankommenden Lichte zurückweicht, so werden die Punkte derselben gemäfs dem Doppler'schen Princip Schwingungen ausführen von der Dauer;

$$T_{,} = \left(1 + \frac{g}{v}\right) T.$$

Diese Punkte werden secundäre Lichtquellen für die Theilchen des bewegten Mittels. Nun pflanzt sich jede Erschütterung in demselben von Theilchen zu Theilchen mit der Geschwindigkeit v' fort, und zugleich wird das Mittel als Ganzes mit der Geschwindigkeit gk vorgeschoben. Andererseits verschiebt sich die Scheidewand mit der absoluten Geschwindigkeit g und sonach gegen die Theilchen des Mittels mit der relativen Geschwindigkeit $g(1-k)$. Die Uebertragung der Schwingungen seitens der Scheidewand wird nun gerade so vor sich gehen, als ob das Mittel ruhte und in demselben die secundär leuchtende Scheidewand mit der Translationsgeschwindigkeit $g(1-k)$ bewegt würde. Demnach erhalten die Theilchen des Mittels eine innere Schwingungsdauer von der Gröfse:

$$T_i = \frac{v' - g(1-k)}{v'} T_{,} = \left\{1 + \frac{g}{v}\left[n(k-1)+1\right]\right\} T.$$

Und da die Stöfse von Theilchen zu Theilchen mit der Geschwindigkeit v' sich fortpflanzen, so entstehen Wellen von der Länge: $\lambda_i = v' T_i$ oder:

$$\lambda_i = \lambda' \left\{1 + \frac{g}{v}\left[n(k-1)+1\right]\right\}.$$

Dies ist aber der identische Werth mit Gleichung 19. Die innerhalb des Mittels erzeugten Wellen treffen alsbald einen Punkt der Hinterfläche. Sie sollicitiren ihn mit einer Schwingungsdauer:

$$T_{,}' = \frac{v' + g(1-k)}{v'} T_i = T_{,},$$

so dafs die beiden gegen einander in Ruhe befindlichen Scheidewände auch gleiche Schwingungen ausführen. Die

Punkte der letzteren sind secundäre Lichtpunkte für den austretenden Strahl; in der Richtung desselben bewegen sie sich mit einer Geschwindigkeit $g \cos(e-r)$, und da sie den abgehenden Wellen folgen, so ist dem Doppler'schen Princip zufolge:

$$\tau = \left[1 - \frac{g}{v}\cos(e-r)\right] T_{,} = \left[1 + \frac{g}{v}(1 - \cos(e-r))\right] T$$

und sonach:

$$\Lambda = \lambda\left\{1 + \frac{g}{v}[1 - \cos(e-r)]\right\},$$

welcher Werth wieder übereinstimmt mit dem auf geometrischem Wege gefundenen der Gleichung 20.

32. Das gleiche Verfahren gilt für den Vorgang der Spiegelung. Befindet sich im allgemeinsten Fall der Spiegel im Innern eines ponderablen Mittels und bewegt sich mit der Geschwindigkeit g in einer Richtung, die mit dem Lothe den Winkel ψ, also mit dem einfallenden Strahle den Winkel $(e-\psi)$ bildet, so erhält man, wenn letzterem λ_i und T_i entsprechen, zunächst für die Punkte der Scheidewand:

$$T_{,} = \frac{v' + g(1-k)\cos(e-\psi)}{v'} T_i$$

und sodann für den gespiegelten Strahl:

$$\tau_i = \frac{v' + g(1-k)\cos(r+\psi)}{v'} T_{,}.$$

Folglich, wenn näherungsweise $e = r$ gesetzt wird:

$$21_b. \qquad \Lambda_i = \lambda_i \left(1 + 2\frac{g}{v'}(1-k)\cos e \cos\psi\right).$$

Wird $n = 1$, also $k = o$ und $\lambda_i = \lambda$ genommen, so fällt dieser Werth zusammen mit dem der Gleichung 21_a.

33. Die letzten Gleichungen lassen sich auch auf folgende Form bringen:

$$\frac{T_i}{\tau_i} = \frac{\lambda_i}{\Lambda_i} = \frac{v' - g(1-k)\cos(e-\psi)}{v' + g(1-k)\cos(r+\psi)},$$

und vergleicht man diese mit dem in der letzten Abhandlung aufgestellten Ausdruck des modificirten Reflexionsgesetzes (Gl. 13), so ergiebt sich:

$$22. \qquad \frac{\sin e}{\sin r} = \frac{\lambda_i}{\Lambda_i} = \frac{T_i}{\tau_i}.$$

In der That sind es ja auch identische Betrachtungen, welche sowohl die eine wie die andere Modification bestimmen.

Sofern bei der Brechung an die Stelle der vorletzten Gleichung die ebenso allgemeine folgende tritt:

$$\frac{v\,T}{v'\,T_i} = \frac{\lambda}{\lambda_i} = \frac{v - g\cos(e-\psi)}{v' - g(1-k)\cos(r-\psi)},$$

so erhält man für sie die analoge Relation:

23. $$\frac{\sin e}{\sin r} = \frac{\lambda}{\lambda_i} = \frac{v\,T}{v'\,T_i}.$$

Das Princip der Erhaltung der Schwingungsdauer hat zwar so seine unmittelbare, nicht aber seine mittelbare Bedeutung verloren.

34. Den Abschluſs dieser Untersuchung möge die Theorie der modificirten Beugung bilden. Ich werde zunächst zeigen, daſs man mit sogenannten Drahtgittern und Glasgittern die gleichen Resultate erhält, und daſs die vorstehenden Beziehungen sich auch auf die Beugung ausdehnen. Mittelst derselben sollen dann die Gittererscheinungen in genereller Weise entwickelt werden.

Sey AB (Fig. 14) die Projection der Vorderfläche einer planparallelen Glasplatte, deren Linien auf dieser Vorderfläche eingeritzt sind und senkrecht stehen auf AB. Unter $AB = b$ verstehe ich die Breite von Oeffnung und Zwischenraum. Das Gitter möge sich abwärts in der Richtung der Normalen mit der Geschwindigkeit g verschieben, und auf dasselbe falle unter dem Incidenzwinkel o eine Folge von parallelen Wellen von einer durch λ und T gegebenen Farbe.

Eine erste Welle AB treffe das Gitter in der Stellung AB. Der Stoſs derselben macht die Punkte der Scheidewand zu secundären Lichtquellen, so daſs dieser Stoſs sich mit der absoluten Geschwindigkeit v'_1 um jeden derselben, beispielsweise um B, verbreitet. Währenddeſs nähert sich eine zweite Welle EF dem Gitter, ihr Stoſs trifft dasselbe in der Lage $A'B'$. Wird nun um B die Wellenfläche construirt und an dieselbe von A' aus eine Tangente gezogen, dann repräsentirt dieselbe die gebeugte Wellebene $A'D$,

die sich in der Richtung der Normalen BD fortpflanzt. Als Bedingungsgleichung dafür ergiebt sich unmittelbar (wo hier $m = 1$):

$$\frac{BD}{v'_1} = \frac{AA'}{v} + mT$$

Da nahezu: $AA' = gmT$, so ist:

$$BD = v'_1 mT\left(1 + \frac{g}{v}\right).$$

Andererseits hat man die geometrische Beziehung:

$$BD = BA' \sin\varphi + AA' \cos\varphi,$$

und wird hierin: $AA' = \frac{g}{v'} BD$ und $BA' = b$ gesetzt, so kommt:

$$BD\left(1 - \frac{g}{v'}\cos\varphi\right) = b\sin\varphi.$$

Die Elimination von BD ergiebt dann;

$$b\sin\varphi = mv'_1 T\left[1 + \frac{g}{v}(1 - n\cos\varphi)\right]$$

$$24. \qquad = m\lambda'\left\{1 + \frac{g}{v}\left[n(k-1)\cos\varphi + 1\right]\right\}.$$

Rascher zum Ziel führt die Betrachtung der inneren Wellenlänge. Setzt man für den Augenblick $m = 1$, also $AE = \lambda$, dann wird in dem Moment, wo der von B ausgegangene Stofs bis D vorgedrungen, Punkt F der zweiten Welle das Gitter in B' erreichen, und so stehen im Innern des Glases die gleichartigen Stöfse um die Entfernung $B'D' = \lambda_i$ von einander ab; man findet:

$$\lambda_i = BD\left(1 - \frac{g}{v'}\cos\varphi\right).$$

Macht man jetzt den allgemeinen Ansatz:

$$25_a. \qquad b\sin\varphi = m\lambda_i,$$

der völlig den Beziehungen 22 und 23 entspricht, und bestimmt den Werth von λ_i mittelst des erweiterten Doppler'schen Princips, so wird die Gleichung 25_a mit 24 identisch.

Fällt schliefslich die gebeugte Welle auf die Hinterfläche der Platte auf, so findet Brechung Statt nach dem Gesetze:

$$\frac{\sin\varphi}{\sin e} = \frac{v' + g(k-1)\cos\varphi}{v - g\cos e}.$$

Demgemäfs erhält man:

26. $$b\sin e = m\lambda\left[1 + \frac{g}{v}(1 - \cos e)\right].$$

Dasselbe Resultat ergiebt sich mittelst eines Drahtgitters, sofern in Gl. 24 nur $n = 1$, $k = 0$, $\lambda' = \lambda$ und $\varphi = e$ zu setzen ist.

Auch bei der Bewegung eines Drahtgitters im freien Aether geht also für das gebeugte Licht eine wirkliche Aenderung der Wellenlänge vor sich. Babinet[1]), der Gleichung 26 zuerst mittelst geometrischer Betrachtungen abgeleitet hat, und ebenso Ångström[2]) und van der Willigen[3]) scheint dieser Umstand entgangen zu seyn.

35. Auf den zuletzt entwickelten Principien bauen sich nun die allgemeinen Formeln der Gittererscheinungen in folgender Weise auf. Sey AB (Fig. 15) wieder die Projection eines Gitters, das sich in der Richtung WV, unter dem Winkel ψ gegen das Loth, mit der Geschwindigkeit g bewegt. Auf dasselbe falle von einem Sterne aus der scheinbaren Richtung $O'A$ eine Folge von Wellen von bestimmter Farbe (λ, T). Dieselben mögen in Folge der Beugung ihre Farbe umwandeln in (Λ, τ) und in der Richtung AS das Gitter verlassen, um mittelst eines Fernrohres beobachtet zu werden.

Richtungswinkel und Wellenlängen sind verknüpft durch die Gleichung:

25_b. $$b\left(\frac{\sin e}{\lambda} - \frac{\sin\varphi'}{\Lambda}\right) = m.$$

Die von der Bewegung herrührenden Richtungsänderungen sind, wie früher, dreifacher Art.

1) Man glaubt das Gitter unter dem Winkel e_0 eingestellt zu haben, während der wirkliche Einfallswinkel

$$e = e_0 + \alpha_1$$

beträgt. Man hat daher nahezu:

1) *Compt. rend.* 1862 *u.* 1864.
2) Diese Ann. Bd. CXXIII, S. 500.
3) *Archives du Musée Teyler, t. I, p.* 6.

$$\cos e \cdot \delta e - \cos\varphi \cdot \delta\varphi = 0$$

$$\delta\varphi = \frac{\cos e}{\cos\varphi} \cdot \delta e = \frac{g}{v}\frac{\cos e}{\cos\varphi}\sin(\psi - e).$$

Verglichen mit einem unter e_0 aufgestellten ruhenden Gitter ist also zu φ_0 das Increment $\delta\varphi$ zu addiren.

2) Behufs Berechnung der physischen Aberration der Beugung hat man die Wellenlänge Δ mittelst des erweiterten Doppler'schen Princips aus dem ursprünglichen Werthe λ abzuleiten [1]).

Man hat zunächst für einen Punkt der Scheidewand des Gitters:

$$T_1 = T\left[1 + \frac{g}{v}\cos(\psi - e)\right]$$

und für den gebeugten Strahl:

$$\tau = T_1\left[1 - \frac{g}{v}\cos(\psi - \varphi)\right],$$

also:

$$\Delta = \lambda\left\{1 + \frac{g}{v}\left[\cos(\psi - e) - \cos(\psi - \varphi)\right]\right\}.$$

Sonach folgt:

$$\sin e - \sin(\varphi + \Delta\varphi)\left[1 - \frac{\delta\lambda}{\lambda}\right] = \sin e - \sin\varphi,$$

$$\Delta\varphi = \frac{g}{v}\tang\varphi\left[\cos(\psi - e) - \cos(\psi - \varphi)\right].$$

3) Da die physiologische Aberration des Austrittswinkels denselben zu verkleinern strebt, so beträgt sie:

1) Man kann auch die Gitteröffnungen als hohl betrachten, durch die hindurch die Wellenverbreitung nach den gewöhnlichen Gesetzen vor sich geht. Haben sich die Gränzpunkte A und B während der Zeit $\frac{AD'}{v}$ nach A' und B' auf der zu AB Parallelen $A'B'$ verschoben, so tritt an die Stelle der Gleichung $BC - AD = m\lambda$, die analoge: $B'C' - AD' = m\lambda$. Das Gitter hat sich folglich scheinbar um den Winkel $B'AB = \beta$ gedreht und seine Breite hat den scheinbaren Werth $AB' = b'$. Dem entsprechend erhält man den Beugungswinkel φ' mittelst der Beziehung:

$$b'[\sin(e + \beta) - \sin(\varphi' + \beta)] = b(\sin e - \sin\varphi).$$

Man findet leicht: $b' = b\frac{\cos\psi}{\cos(\psi + \beta)}$ und $\beta = \frac{g}{v}\cos\psi\sin\varphi$ und gelangt so schliefslich zu dem nämlichen Werth von $\Delta\varphi$, wie er im Text anderartig entwickelt ist.

$$\alpha_2 = -\frac{g}{v}\sin(\psi \dot{-} \varphi).$$

Die Gesammtsumme der von der Bewegung herrührenden Richtungsänderungen beträgt daher:

$$\Delta = \frac{g}{v}\frac{1}{\cos\varphi}\Big[\cos e\sin(\psi - e) - \cos\varphi\sin(\psi - \varphi) + \sin\varphi\cos(\psi - e) - \sin\varphi\cos(\psi - \varphi)\Big].$$

Sie reducirt sich auf:

27. $$\Delta = \frac{g}{v}\frac{\sin\varphi - \sin e}{\cos\varphi}\cos(\psi - e).$$

Setzt man $e = \psi = 0$, so erhält man:

$$\Delta = \frac{g}{v}\tan\varphi,$$

welchen Werth Ängström einer von ihm ausgeführten Versuchsreihe[1]) zu Grunde legte.

36. Ist das zur Beobachtung benutzte Licht terrestrisch, welches durch ein unter dem Einfallswinkel e_0 aufgestelltes Collimatorrohr dem Gitter zugeführt wird, so hat man:

$$b\left(\frac{\sin e}{\Delta_1} - \frac{\sin\varphi'}{\Delta_2}\right) = m.$$

Und dann ist:

$$\Delta_1 = \lambda\left[1 - \frac{g}{v}\cos(\psi - e)\right]$$

und wegen $T_1 = T$ für die Punkte der Scheidewand:

$$\Delta_2 = \lambda\left[1 - \frac{g}{v}\cos(\psi - \varphi)\right].$$

Dem entsprechend wird:

$$\Delta\varphi = \frac{g}{v}\frac{1}{\cos\varphi}\Big[\sin e\cos(\psi - e) - \sin\varphi\cos(\psi - \varphi)\Big]$$

und schliefslich:

28. $$\delta\varphi + \Delta\varphi + \alpha_2 = 0.$$

Die mit irdischem Licht angestellten Beugungsversuche sind folglich von der Bewegung unabhängig. Gerade wie irdisches Licht verhält sich natürlich das Licht derjenigen Himmelskörper, deren relative Bewegung in der Richtung

1) l. c. diese Ann. Bd. CXXIII.

ihrer Verbindungslinie mit der Erde gegen die Geschwindigkeit der Erde in ihrer jährlichen Bahn als verschwindend klein zu betrachten ist.

37. Im Vorstehenden glaube ich bewiesen zu haben, dafs die Anwendbarkeit des Doppler'schen Princips sich nicht blofs auf die primäre Lichtquelle, sondern überhaupt auf jeden Punkt bezieht, der als secundärer Lichtpunkt Elementarwellen aussendet. Und wenn bezüglich der letzteren nur diejenige Bewegungscomponente zur Geltung kam, die in die Richtung des empfangenen, resp. abgegebenen Strahles hineinfällt, so wird dasselbe gelten für die primäre Lichtquelle, bezüglich für das empfindende Organ, welches diese Strahlen direct empfängt. So wird denn ein Stern nach einer Richtung, die mit seiner Bewegungsrichtung den Winkel ψ bildet, Wellen aussenden von der Form:

29. $$y = f\left(\frac{vt - x}{v - g\cos\psi}\right),$$

wenn $f(t)$ die Form der Spontanschwingungen selber bedeutet.

Noch erübrigt, den Fresnel'schen Werth der Constante k auch a priori abzuleiten. Es soll das mittelst Erweiterung der Fresnel-Cauchy'schen Intensitätsformeln versucht werden.

Mineralogische Mittheilnngen;
von G. vom Rath in Bonn.

(Fortsetzung X. — Schlufs.)

(Hierzu Taf. VII.)

---

56. Ueber Humitkrystalle von Nya-Kopparberg in Schweden.

Hr. Dr. Krantz übergab mir im August d. J. zur Untersuchung etwa 25 »Chondroditkrystalle« vom genannten Fundorte, welche gewifs zu den merkwürdigsten neueren Mineralvorkommnissen gehören. Sogleich bei der ersten Betrach-

tung derselben drängt sich für diejenigen, welche mit den Formen der vesuvischen Humite vertraut sind, die Ueberzeugung auf, dafs es Humite sind. Die Ueberraschung, mit welcher man die Krystallformen, die vielgestaltigen Zwillinge des vesuvischen Humits an einem Mineral von gänzlich verschiedener, nordischer Lagerstätte wiederkehren sieht, wird nur übertroffen durch jene andere, welche durch die Wahrnehmung einer so ungewohnten Mineralassociation und eines verschiedenen äufseren Ansehens der fraglichen Krystalle in dem Beschauer hervorgebracht wird. Was in jedem andern Gebiete ein Paradoxon seyn würde, trifft bei Vergleichung der vesuvischen und der schwedischen Humite im eigentlichen Wortsinne zu: sie sind zwar gleich, doch aber sehr verschieden. Das fremdartige Ansehen des schwedischen Humits wird bedingt theils durch die viel bedeutendere Gröfse, theils durch ihr Eingewachsensein in eine, aus Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies gemengte Erzmasse, theils endlich durch eine (von Verunreinigungen herrührende) eigenthümlich unvollkommene Ausbildung der meisten Krystalle an den Enden der Axe *b*.

Ueber die in Rede stehenden Krystalle hatte Hr. A. E. Nordenskjöld die Güte, mir Folgendes mitzutheilen: »Die Chondroditkrystalle aus der Grube Kafveltorp unfern Nyakopparberget wurden zuerst für Granat gehalten, bis ich sie vor etwa 10 Jahren als Chondrodite erkannte. Die Gruben sind ziemlich neu und sehr reich an Flufsspath, gelben und schwarzen Chondroditen. Die Krystalle sind zuweilen von Pleonast begleitet. Ein ganz ähnlicher, von Chydenius analysirter Chondrodit kommt in den Kupfergruben von Orrijerwi in Finland vor. Derselbe ist aber nicht deutlich krystallisirt.«

Bekanntlich wies von Kokscharow (*Bull. d. l'acad. imp. de St. Petersb. T. XV*, 1870) nach, dafs die Formen des Chondrodits aus Finland identisch sind mit denjenigen der Humitkrystalle des zweiten Typus. Auch die schwedischen Chondrodite gehören dem zweiten Typus an, welcher zwar etwas weniger flächenreich als die Typen I und III, doch vielgestaltiger und in seiner mannigfach wechselnden

Ausbildung interessanter ist. Diese bereits früher hervorgehobene Eigenthümlichkeit der vesuvischen Krystalle des zweiten Typus bewahrheitet sich vollkommen bei dem neuen schwedischen Funde. In seiner Ausbildung ist kaum ein Krystall identisch mit einem andern; und fast jeder ist eines genaueren Studiums werth, wie man aus den Figg. 1 bis 15 der Taf. VII erkennen wird. In Bezug auf Stellung, Grundform, Bezeichnung der Humite und speciell der Krystalle des II. Typus wolle man No. 40 dieser Mittheilung (Forts. IX, Ergänzungsbd. V) »über das Krystallsystem des Humits« vergleichen. An den Humiten von Neu-Kupferberg habe ich folgende Formen beobachtet:

$$
\begin{aligned}
n &= (a:b:c),\ P\\
-n &= (a':b:c),\ -P\\
\tfrac{1}{3}n &= (3a:3b:c),\ \tfrac{1}{3}P\\
-\tfrac{1}{3}n &= (3a':3b:c),\ -\tfrac{1}{3}P\\
r &= (a:\tfrac{1}{2}b:c),\ 2\bar{P}2\\
-\tfrac{1}{3}r &= (3a':\tfrac{3}{2}b:c),\ -\tfrac{2}{3}\bar{P}2\\
\tfrac{1}{5}r &= (5a:\tfrac{5}{2}b:c),\ \tfrac{2}{5}\bar{P}2\\
-\tfrac{1}{7}r &= (7a':\tfrac{7}{2}b:c),\ -\tfrac{2}{7}\bar{P}2\\
-\tfrac{1}{5}m &= (\tfrac{5}{3}a':\tfrac{5}{2}b:c),\ -\tfrac{3}{5}\breve{P}\tfrac{3}{2}\\
e &= (a:\infty b:c),\ \breve{P}\infty\\
-e &= (a':\infty b:c),\ -\breve{P}\infty\\
\tfrac{1}{3}e &= (3a:\infty b:c),\ \tfrac{1}{3}\breve{P}\infty\\
-\tfrac{1}{3}e &= (3a':\infty b:c),\ -\tfrac{1}{3}\breve{P}\infty\\
i &= (\infty a:2b:c),\ \tfrac{1}{2}\bar{P}\infty\\
\tfrac{1}{2}i &= (\infty a:4b:c),\ \tfrac{1}{4}\bar{P}\infty\\
A &= (\infty a:\infty b:c),\ oP\\
C &= (\infty a:b:\infty c),\ \infty\bar{P}\infty
\end{aligned}
$$

Es treten demnach an den schwedischen Krystallen keine Flächen auf, welche wir nicht schon am Vesuv gefunden hätten. Vom Flächenreichthum der vesuvischen Krystalle fehlen nur $-m$ und das auch früher nur ein einziges Mal beobachtete Brachydoma $\frac{3}{5}e$. Unter den der vorliegenden Untersuchung zu Grunde liegenden Krystallen

befanden sich nur wenige einfache, die Mehrzahl waren Zwillinge und Drillinge. Bereits bei den vesuvischen Krystallen hatten wir gefunden, dafs die für den II. und III. Typus so charakteristische Hemiedrie der Formen aus den Reihen *r* und *m* bei den Verwachsungen häufig gestört erscheint, und dafs in Folge dessen es dann nicht mehr möglich ist, die Flächen der Octaëder *n*, sowie der Prismen *e* als positive und negative zu unterscheiden. Dasselbe beobachten wir auch bei den schwedischen Krystallen. Die Ausbildung der Formen, die Hemiedrie der Reihen *r* und *m* sowie die Ausnahmen von der gesetzmäfsigen Hemiedrie werden am besten durch möglichst porträtähnliche Darstellungen der bemerkenswerthesten Krystalle klar werden. Wenn auch im Allgemeinen die Krystallbilder zufällige Unregelmäfsigkeiten und Störungen unterdrücken und die Idealformen wiedergeben sollen, so erscheint es dennoch bei einem, in seiner Ausbildung so wunderbar wechselnden Mineral, wie dem zweiten Humittypus, geeignet, auch Krystallportraits zu zeichnen, deren Betrachtung allein ein Urtheil in Betreff des Auftretens der Flächen aus jenen hemiedrischen Reihen gestattet.

Die Figg. 1, 1*a* und 2, 2*a* stellen normal gebildete, einfache Krystalle dar. Im ersteren Falle ist die Ausbildung mehr tafelförmig, im zweiten mehr octaëdrisch. Beide Formen sind eine Combination der Flächen $\pm n$, $\frac{1}{5}r$, $-\frac{1}{7}r$, $\pm e$, $\pm\frac{1}{3}e$, *i*, *A*. Die Grundform *n*, die Flächen der Reihe *e* und des Makroprismas *i* treten vollflächig auf, die beiden Hemioctaëder der Reihe *r* genau in gleicher Weise hemiëdrisch wie am Vesuv. Wir können deshalb auch hier diejenigen Flächen des Octaëders *n* und des Domas *e*, welche auf der Seite von $\frac{1}{5}r$ auftreten, als positive unterscheiden von den negativen, welche auf der Seite von $-\frac{1}{7}r$ liegen. Während die beiden Krystalle 1 und 2 sich wohlbegränzt aus der umhüllenden Erzmasse herausgelöst haben, und sich, wenigstens in der Zone $e:A$ vollkommen ebenflächig zeigen, ist die Bildung des Krystalls Fig. 3, 3*a*, 3*b* in merkwürdiger Weise gestört. Derselbe ist von annähernd linsenförmiger Gestalt, so dafs bei oberflächlicher Ansicht eine kry-

stallographische Bestimmung kaum ausführbar erscheint. Eine etwas genauere Betrachtung lehrt aber, dafs jene scheinbar linsenförmige Gestalt von Flächen umschlossen ist, welche, wenngleich vielfach unterbrochen, sich doch recht wohl bestimmen lassen. Der Krystall ist demnach eine Combination der Flächen $\pm n$, $\frac{1}{5}r$, r, $-\frac{1}{3}r$, $\pm e$, i, A, C. Die Vertheilung der r entspricht auch hier vollkommen dem Hemiedrie-Gesetze der vesuvischen Krystalle. Unsere Figuren stellen den fraglichen Humit in normaler Flächenentwicklung dar, wie er ohne die, durch die umgebende Erzmasse bedingte Rundung erscheinen würde. Die grofse Aehnlichkeit der Ausbildung der schwedischen und der vesuvischen Krystalle tritt bei Vergleichung unserer Fig. 3 mit Fig. 4 Taf. V der vor. Forts., der Fig. 3*a* mit 4*a*, 3*b* mit 5*a* deutlich hervor. Namentlich die Vergleichung der beiden letzteren Figuren ist von Interesse, wobei nur noch zu bemerken, dafs die Fig. 3*b* die rechte Seite eines Krystalls, die Fig. 5*a* der dem vesuvischen Humit gewidmeten Arbeit die linke Seite eines Krystalls darstellt. — Eine sehr ungewöhnliche Humitform zeigen uns die Figg. 4, 4*a*. Die Basis *A* ist hier schmal, so dafs der Krystall in der Richtung der Makroaxe (welche beim Humit wegen der Hemiedrie nach vorne gewandt wird) ausgedehnt erscheint. Wohlgebildet erscheinen die Flächen i; die $\pm e$ sowie $\frac{1}{5}r$ und $-\frac{1}{3}r$ sind durch eine starke horizontale Streifung entstellt. Auch hier tritt die Hemiedrie gesetzmäfsig auf $\frac{1}{5}r$ auf der positiven, $-\frac{1}{3}r$ auf der negativen Seite. — Es folgen nun einige Krystalle, welche, obgleich sie einfach sind, doch ein vollflächiges Auftreten von Flächen der Reihe r zeigen.

Fig. 5, Taf. VII ist ein Krystallporträt. Wie die Zeichnung andeutet, ist der Krystall in der oberen Hälfte der Hinterseite schief verbrochen. Fig. 5*a* ist eine naturgetreue gerade Projection der Unterseite. Die erstere Figur zeigt, dafs $\frac{1}{5}r$ und $\frac{1}{3}r$ vollflächig vorhanden sind. Das Auftreten von $\frac{1}{3}r$ oben ist ebenso abnorm wie dasjenige von $\frac{1}{5}r$ unten. Auch das Erscheinen von $\frac{1}{7}r$ zusammen mit $\frac{1}{5}r$ auf der Unterseite widerspricht dem Gesetze der Hemiëdrie, welches

wir früher am Vesuv gefunden. Ueber *i* tritt (Fig. 5) auch $\frac{1}{2}i$ auf, eine am Vesuv sehr seltene Fläche.

Fig. 6, 6*a*, Taf. VII ist ein zierlicher, etwa 1 Centim. grofser Krystall, bemerkenswerth durch das Auftreten von $\frac{1}{5}r$ oben und unten auf der Vorderseite und von $\frac{1}{3}r$ ebenso auf der Hinterseite. *r* ist hemiedrisch, doch nur auf der Vorderseite, vorhanden, während die *n*, *e*, $\frac{1}{3}e$, *i* in gewohnter Weise vollflächig erscheinen. Die Fig. 6*a* ist eine gerade Projection auf die Axenebene (*ac*) oder die Fläche *C*, welche indefs am Krystall nicht auftritt. Fig. 7 stellt einen nur kleinen (6^{mm}), auf einen gröfseren, von normaler Bildung, aufgewachsenen Krystall von ganz abweichendem Ansehen dar. Derselbe ist stark verlängert in der Richtung der Axe *a*; die scharfe Kante des Prismas *i* wird durch die Basis *A* nur schmal abgestumpft. Zu dem vollflächigen *n* gesellt sich vorne gleichfalls vollflächig $\frac{1}{5}r$, auf der Hinterseite hingegen $\frac{1}{3}r$. An beiden Enden der Axe *a* ist dieser kleine Krystall demnach recht verschieden ausgebildet, was sich namentlich in der Combination des Domas $\frac{1}{3}e$ vorne mit $\frac{1}{5}r$, hinten mit $\frac{1}{3}r$ offenbart. Die Krystalle 6 und 7 sind trotz der sehr verschiedenen Ausdehnung der *i*, offenbar in ihrer Ausbildung sehr ähnlich. Wenn man nur die oberen, oder nur die unteren Hälften dieser Krystalle betrachtet, so könnte man sie für normal gebildete halten. Die hier vorliegende Entwicklung liefse sich erklären, wenn man eine Zwillingsbildung nach dem Gesetze »Zwillingsebene *A*, Drehungsaxe die Verticale« annehmen könnte. Indefs ist an unseren Krystallen Nichts von einer solchen Verwachsung wahrzunehmen. Auch bei den vesuvischen Humiten haben wir einige seltene Fälle vollflächiger Entwicklung von Formen aus der Reihe *r* gefunden (a. a. O. S. 360). Bei den zuletzt geschilderten Krystallen ist, wie leicht einzusehen, eine Unterscheidung der *e* und *r* flächen als positive oder negative nicht möglich. — Wenden wir uns nun zu den regelmäfsigen Verwachsungen, welche so sehr dazu beitragen, die Mannigfaltigkeit der Gestaltung unseres Minerals zu vermehren.

Die Zwillinge des schwedischen Humits, so verschieden sie erscheinen mögen, sind nach dem Gesetze »Zwillingsebene $\frac{1}{5}e = (5a : \infty b : c), \frac{1}{5}\breve{P}\infty$ « gebildet. Der Beweis für dies Gesetz liegt darin, dafs die Flächen $\frac{1}{5}r$ $\frac{1}{5}\underline{r}$ (deren makrodiagonale Polkante durch $\frac{1}{5}e$ abgestumpft werden würde — wenn letztere als Krystallfläche aufträte) coincidiren, und über diese Ebene in meist gekrümmtem Verlauf die Gränze der Individuen zieht. Die Coincidenz der $\frac{1}{5}r$ $\frac{1}{5}\underline{r}$ findet so vollkommen statt, wie es nur die Flächenbeschaffenheit zu beobachten gestattet. An den Humiten II Typus des Vesuvs konnten wir in einigen seltenen Fällen noch ein zweites Zwillingsgesetz nachweisen, dessen Ebene $\frac{3}{5}e$ fast rechtwinklig zu jener ersteren steht. Diese zweite Verwachsung scheint bei den schwedischen Krystallen nicht vorzukommen, wenigstens ist bei ihrer nicht vollkommenen Flächenbildung der Nachweis desselben, sowie die Unterscheidung vom gewöhnlichen nicht möglich. Wie in der vorigen Arbeit habe ich auch hier bei den Zeichnungen in schiefer Projektion den Zwillingen eine andere Stellung gegeben, als den einfachen Krystallen; da es die Auffassung des Zwillings sehr erleichtert, wenn die Zwillingsebene die Lage einer der beiden verticalen Axenebenen erhält. Einer der interessantesten Zwillinge ist in Fig. 8, Taf. VII *a* und *b* dargestellt. Die Zwillingsebene stumpft die nahe 120° messende Kante $A : \underline{A}$ ab; die Individuen sind mit einer Ebene normal zur Zwillingsebene verbunden. 8*a* stellt die Vorder-, 8*b* die Hinterseite im Sinne der Projektion 8 dar. Die Gränze läuft über $\frac{1}{5}r$ $\frac{1}{5}\underline{r}$, durch die Kante $i : \underline{i}$ und über die Fläche *C*, welche an den schwedischen Krystallen fast niemals fehlt, wenngleich sie meist deform ist. Am Vesuv ist *C* beim II Typus selten zu beobachten. Besonders interessant ist an unserem Zwillinge das Auftreten der Flächen $\frac{1}{5}r$ $\frac{1}{5}\underline{r}$ auf der Hinterseite, als eine schmale glänzende Fläche zwischen den beiden matten $n\,\underline{n}$. Diese Hinterseite (8*b*) ähnelt demnach zweien Individuen der Drillingsgruppe Taf. V, Fig. 7 (Forts. IX). Denken wir uns die Individuen

I und II der letztern nicht gehemmt in ihrer Ausbildung durch III, sondern zur freien Durchwachsung gelangt, so würden wir eine dem vorliegenden schwedischen Zwillinge ganz analoge Gestalt erhalten. Bemerkenswerth ist an der Gruppe auch das vollflächige Auftreten von $\frac{1}{5}r$ beiderseits von i, was wir in ähnlicher Weise mehrfach an den oft unregelmäfsig ausgebildeten vesuvischen Zwillingen zu erwähnen hatten, vgl. Fig. 7 u. 10, Taf. V (Forts. IX).

Fig. 9 und 9a stellt einen Penetrationszwilling dar. Die Zwillingsebene wird durch die einspringende Kante $-e:-e$, sowie durch die domatische Kante $\frac{1}{5}r\ \frac{1}{5}r:\frac{1}{5}r\ \frac{1}{5}r$ bezeichnet. Die Verwachsungfläche, welche die Kante AA schneidet, zeigt auf den Scheitelflächen einen welligen Verlauf. Das Auftreten der Flächen aus der Reihe s ist hier ganz entsprechend dem Gesetze der Hemiëdrie. Dieser Zwilling hat die gröfste Aehnlichkeit mit manchen am Vesuv vorkommenden, vgl. Taf. V, Fig. 6, 6a (vor. Forts.).

Fig. 10 u. 10a zeigen in schiefen und geraden Projektionen einen der interessantesten Krystalle der Sammlung. Es ist dies eine ähnliche Gruppe wie die der Fig. 8, mit dem Unterschiede, dafs sich in die Raumumgränzung des vorliegenden Krystalls noch ein drittes Individ einfügt, welches einen verhältnifsmäfsig nur kleinen Theil der zum Kreise sich schliefsenden Gruppe einnimmt. Dies dritte Krystallstück bringt nur die Flächen e n und C zur Ausbildung. Die Gränze zwischen den beiden vorderen Individuen ist überaus deutlich; indem sie auf den Flächen $\frac{1}{5}r\ \frac{1}{5}r$ gleich einer tief eingeritzten Furche verläuft. Weniger deutlich sind die längs der Kanten $n:n$, $n:n$ ziehenden Gränzen, weil diese Flächen, besonders gegen den durch die CFläche gebildeten Scheitel, eine rauhe Beschaffenheit besitzen. Das Auftreten der Flächen aus der Reihe s entspricht hier genau dem Gesetze der Humithemiëdrie: auf der positiven Seite $\frac{1}{3}r$, auf der negativen $-\frac{1}{7}r$ und $-\frac{1}{3}r$. Bei diesem Zwillinge wie auch bei dem vorigen ist demnach $+\frac{1}{3}e$ die Zwillingsebene, wie wir es auch bei den vesuvi-

schen Krystallen gefunden. Es ist von Interesse, den vorliegenden Zwilling mit dem Portrait eines vesuvischen Humits Taf. VII, Fig. 6, 6 *a* zu vergleichen. Hier wie dort sieht man neben der den Individuen gemeinsamen $\frac{1}{5}r$ $\frac{1}{5}r$ einerseits $\frac{1}{2}i$, andrerseits $-\frac{1}{7}r$, und hat so Gelegenheit, die durch diese Flächen gebildeten Pseudozone wahrzunehmen. Die Kanten $\frac{1}{2}i : \frac{1}{5}r$ und $\frac{1}{5}r : -\frac{1}{7}r$ sind nicht parallel, sondern divergiren etwas gegen die gemeinsame Fläche *C* hin. Ein Vergleich unserer Taf. V, Fig. 7 *a* (vor. Forts.) lehrt die Mannichfaltigkeit dieser Drillingsgruppen. Das rechte und linke Individ der schwedischen Gruppe stehen genau gleich mit den Individ II und III jenes vesuvischen Humits. Wenn am schwedischen Krystall das dritte Individ sich vorne einfügte, wo die Flächen *A A* den ausspringenden Winkel bilden, so würde unsere Gruppe identisch seyn mit der merkwürdigen neunseitigen Zuspitzung des vesuvischen Drillings. Statt dessen fügt sich das dritte Krystallstück dort ein, wo die *A A* ihre einspringende Kante bilden.

Der Krystall Fig. 11, 11 *a* zeigt besonders deutlich ausgebildet diejenige Kante, wo die *A A* eine einspringende Kante bilden, während die Hinterseite etwas deform ist und in der Zeichnung regelmäfsiger erscheint als in der Natur. Wie bei den vorigen Gruppen sind auch hier die Individuen mit einer zur Zwillingsebene normalen Fläche verbunden. Die Fläche $-\frac{1}{5}m$ macht den Krystall recht interessant, sie tritt ganz wie am Vesuv auf der negativen Seite auf, d. h. da wo $\frac{1}{5}r$ nicht liegt. Die $\frac{1}{3}n$ waren zwar nur auf der Vorderseite vorhanden, sie wurden indefs entsprechend ihrem Auftreten am Vesuv auch auf der etwas deformen Hinterseite gezeichnet. Die *i i* bildet eine einspringende Kante. Diese Gruppe besitzt eine gewisse Aehnlichkeit mit den Durchkreuzungszwilling Taf. VII, Fig. 4 (vor. Forts.) mit dem Unterschiede, dafs wir dort Durchdringung, hier Berührung haben. — Ein ganz ungewöhnliches Ansehen bietet der Krystall Fig. 12, 12 *a*, welcher zu einer unregelmäfsigen

Gruppe mit den Krystallen Fig. 5 und 8 verbunden ist. Der Zwilling ist auf der einen Seite, entsprechend der punktirten Linie, mit der Kiesmasse verwachsen, mit der anderen stellt er sich als eine rektanguläre Tafel dar, nicht ganz unähnlich manchen Orthiten. Um den Zwilling zu verstehen, erinnere man sich, dafs die Zwillingsebene die nahe 60° messende Kante $A : \underline{A}$ halbirt. Die Gränze wird zur Rechten durch die Kante $e : \underline{A}$ bezeichnet, sie läuft dann über die kleinere Fläche $\frac{1}{5}r$ kaum sichtbar fort, tritt in die Fläche C ein, wo sie durch den Wechsel der Streifung bezeichnet ist, C trägt nämlich eine, sich unter nahe 60° treffende Streifung, welche den Kanten $\underline{A} : \underline{C}$ resp. $A : C$ parallel geht. Auf der linken Seite ist die Gränze durch die einspringende Kante $\underline{A} : e$ angedeutet. Dieser Zwilling gehört zu den sehr unregelmäfsigen; das vordere Individ zeigt ein vollflächiges Auftreten von $\frac{1}{5}r$ (vgl. Fig. 12). Im Gegensatze zu den meisten Humitzwillingen steht hier die Verwachsungsebene (welche freilich einen unregelmäfsigen Verlauf besitzt) keineswegs normal zur Zwillingsebene, sie ist vielmehr annähernd parallel der Basis A des vorderen Individs.

Fig. 13, 13*a* und *b* zeigen gleichfalls einen unsymmetrischen Zwilling, welcher, wie Krystall 12, die gesetzmäfsige Hemiedrie von $\frac{1}{5}r$ nicht zeigt, und bei welchem die Verwachsungsebene beider Individuen ungefähr parallel einer Fläche A liegt. Die Zwillingsebene wird in der Zone der vertikalen Flächen durch einspringende Kanten $\frac{1}{3}e : \underline{e}$ und $A : \underline{e}$ bezeichnet. Die Zuspitzung des Krystalls wird fast allein durch Flächen der Reihe r gebildet, namentlich fehlen i und C. Fig. 13 zeigt 4 Flächen $\frac{1}{5}r$, von denen drei dem einen, eine einzige dem anderen Individ angehört. Eine Coincidenz dieser letztern mit einer gleichnamigen Fläche des anderen Individs findet indefs nicht statt; denn nur dort wo die $A\,\underline{A}$ sich zur stumpfen Kante begegnen, liegen zwei Flächen $\frac{1}{5}r$ in gleichem Niveau. Wo aber dies geschehen könnte (in dem nach oben gerichteten Theile

der Fig. 13) fehlen eben jene *beiden* $\frac{1}{3}r$, welche coincidiren müfsten. Das gröfsere Individ unseres Zwillings zeigt demnach, wie wir es auch bei den Krystallen 8 und 12 gefunden, ein anomales Auftreten von $\frac{1}{3}r$ auch auf der Seite wo $\frac{1}{7}r$ liegt. Um eine deutliche Anschauung dieses, längs der Zwillingsgränze etwas deformen Krystalls zu ermöglichen, habe ich von demselben in zwei Stellungen eine schiefe Projektion entworfen. 13*a* stellt die Ansicht in der Richtung der oberen, *b* in derjenigen des unteren Pfeils dar.

Fig. 14, 14*a* stellen den gröfsten (4 Ctm.) und ansehnlichsten Krystall der Sammlung dar, welcher einige bisher noch nicht in die Erscheinung getretenen Verhältnisse wahrzunehmen gestattet. Der Krystall ist nicht ganz frei, sondern mit der Hinterseite des oberen Endes in der Erzmasse verborgen; die Individuen sind, wie bei den Zwillingen 12 und 13, nur aneinander gewachsen. Die Stellung der Fig. 14 entspricht den Fig. 8*a* und 10, d. h. die Basen $\underline{A\,A}$ wenden ihre stumpfen Kanten hier wie dort nach vorn. Eigenthümlich an unserer Gruppe ist nun, dafs die Individuen die Flächen $\frac{1}{7}r$, $\underline{\frac{1}{7}r}$ auf dieser Seite (wo $\underline{A\,A}$ die stumpfe Kante bilden) aufweisen. Die Zwillingsebene ist demnach hier $-\frac{1}{5}e$. Man bemerke das Auftreten von $-\frac{1}{5}m$, welche Fläche nur noch am Krystall Fig. 11 beobachtet wurde. Sie liegt an ihrer richtigen Stelle, d. h. auf derjenigen Seite, wo $-\frac{1}{7}r$ erscheint. Wir nehmen an diesem Zwillinge zwei Pseudozonen wahr, welche an den früher beschriebenen vesuvischen Krystallen uns verborgen blieben, nämlich $-n:-\frac{1}{7}r::-\frac{1}{5}m$ und $-n:-\frac{1}{3}r:i::-\underline{\frac{1}{7}r}$. Die beiden Kanten, welche die Fläche *i* begränzen, divergiren ein wenig gegen *C* hin. Desgleichen divergiren die Kanten $-:n:-\frac{1}{7}r$ und $-\frac{1}{7}r:\frac{1}{5}m$ gegen *i* hin. An vesuvischen Krystallen ist $-\frac{1}{5}m$ eine sehr seltene Fläche s. Fig. 6, Taf. VII (vor. Forts.). Die Unterseite unseres Zwillings ist von geringerem Interesse; es erscheinen dort nur $-\underline{\frac{1}{7}r}$, die $\underline{n}$, *n* und *C*, die letzteren Flächen von sehr rauher Beschaffenheit.

Nur selten sind an den schwedischen Humiten die »unregelmäfsigen Kanten« recht deutlich wahrnehmbar, welche wir als eine Eigenthümlichkeit der vesuvischen Humite Typ. II hervorhoben. Die Ursache liegt darin, dafs bei den ersteren die Enden der Krystalle im Sinne unserer Zwillingsaufstellung drusig, demnach die Kanten gerundet und deform sind. Indefs war einer der Krystalle ganz glattflächig, wahrscheinlich also ursprünglich in einer Druse aufgewachsen. Dieser Krystall, dessen Portrait die Fig. 15, 15*a* giebt, zeigt nun sehr schön jene Ueberwachsungskanten, zu denen nicht homologe Flächen des Zwillings zusammenstofsen. Die Wiederholung dieser bisher nur am Humit Typ. II beobachteten Kanten auch bei den schwedischen Krystallen ist gewifs sehr merkwürdig. Das Vorherrschen von *C* erhöht das Interesse dieses Krystalls. Nur ein einziger der vesuvischen Krystalle zeigte eine ähnliche Ausdehnung dieser Fläche. Die Unterseite Fig. 15 weist nur auf $:\frac{1}{5}\underline{r}, \underline{n}, n, \underline{CC}$; die Oberseite $\frac{1}{5}\underline{r}$, $\underline{i}$, $\frac{1}{3}\underline{r}$, n, n, $\underline{CC}$. Die Zwillingsgränze wird zunächst bezeichnet durch den einspringenden Winkel $\underline{AA}$ von nahe 120°. Die Fläche $\frac{1}{5}\underline{r}$ gehört zwar dem zur Rechten liegenden Individuum an; sie bezeichnet indefs auch die Lage von $\frac{1}{5}r$; die Neigung $\frac{1}{5}\underline{r}$; A und $\frac{1}{5}\underline{r} : \underline{A}$ sind identisch. Die Zwillingsgränze läuft wahrscheinlich längs der Kante $n : \frac{1}{5}\underline{r}$ hin, wenigstens ist auf der sehr glatten Fläche $\frac{1}{5}\underline{r}$ keine Spur einer Gränze zu erblicken, was doch sonst bei vesuvischen und schwedischen Krystallen der Fall zu seyn pflegt. Den weiteren Verlauf der Gränze bezeichnen die Kanten $n : \underline{i}$ und $n : \frac{1}{3}\underline{r}$ (Fig. 15*a*), sind »unregelmäfsige Kanten«, gebildet durch Raumausgleichung an solchen Stellen, wo nicht homologe Flächen beider Individuen sich berühren. Die Bildung derselben ist hier sehr schön und deutlich; es sind im Gegensatze zu den gewöhnlichen Kanten nichtkrystallonomische Linien.

Die schwedischen Humite sind selten glattflächig und glänzend genug, um genaue Messungen zu gestatten. Nur

an dem zuletzt erwähnten Krystall, welcher sich auch durch starke Durchscheinendheit mit bräunlichrother Farbe auszeichnet, waren genaue Resultate zu erhalten, Dieselben stimmten sehr nahe mit den vesuvischen Winkeln überein, ja sie sind mit Rücksicht auf die Flächenbeschaffenheit als identisch zu betrachten.

	Schwed. Humit.	Vesuv. Humit (ber.)
$\underline{C}:\underline{\frac{1}{5}r}=$	$137^\circ\,22\frac{1}{2}'$ (unten)	$137^\circ\,23'$
	$137^\circ\,20'$ (oben)	
$\underline{\frac{1}{5}r}:n=$	$152^\circ\ \ 4'$	$152^\circ\,10\frac{1}{3}'$
$\underline{\frac{1}{5}r}:\underline{\frac{1}{5}r}=$	$85^\circ\,22'$	$85^\circ\,14'$

Die Differenzen, welche wir früher in Bezug auf die Kanten der vesuvischen Humite Typ. II gefunden, sind gröfser als diejenigen vorstehender Messungen.

Wie Nordenskjöld erwähnte, wurden die Krystalle, bevor er selbst sie als Chondrodit erkannte, für Granat gehalten. Die röthlichbraune Farbe, um so schöner, je reiner von Einmengungen, die Art des Eingewachsenseyns endlich eine Combination wie sie z. B. Fig. 10 darstellt, können wohl jenen Irrthum erklären. Aehnlich wie hier die Humite in einer aus Kupferkies, Eisenkies und Bleiglanz gemengten Erzmasse eingebettet liegen, so umschliefst z. B. der Magnetkies von Migiandone nahe dem Langensee Almandine. Die Farbe des schwedischen Humits ist fast gleich derjenigen des Zirkons aus dem Syenit von Fredriksvärn. Ueber den unseren Humit begleitenden Bleiglanz veröffentlichte Schrauf (Anz. d. k. k. Ak. d. Wiss. No. XIX, 13. Juli 1871) eine Notiz, der zufolge derselbe ihm v. d. L. eine deutliche Reaction von Antimon und eine schwächere von Wismuth ergab. Schrauf stellt demzufolge diesen Bleiglanz in die Nähe von Becchi's Targionit und schlug »für den Fall, dafs die genauere Untersuchung die Existenz eines neuen Minerals bestätigt«, den Namen Parakobellit vor. Wir dürfen wohl von dem geehrten Forscher weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand erhoffen. — Aus der Erzgrundmasse lösen sich die Humite unschwer heraus, zu-

weilen deutliche Hohlformen zurücklassend. Bemerkenswerth ist die meist matte, oft rauhe Beschaffenheit der Krystallflächen, mit Ausnahme einiger weniger, ursprünglich wohl aufgewachsener Krystalle z. B. Fig. 15. Glatt sind meist nur die Flächen der Zone $e : A$; doch ist in dieser Zone A, welcher die deutliche Spaltbarkeit parallel geht, weniger glänzend als e und $\frac{1}{3} e$, was sich auch am Vesuv wiederholt. e und $\frac{1}{3} e$, sind oft gestreift parallel ihrer Kante. Rauh und drusig sind die Krystalle an den Enden der Axe b, also die Fläche C und die ihm anliegenden Flächen in dem Maafse, als sie diesen seitlichen Enden der Formen näher liegen. Eine Menge kleiner Vertiefungen umschliefsen Theile der Erzgrundmasse. Die Hohlformen, welche die herausgeschlagenen Humite zurücklassen, zeigen sich, während sie im Allgemeinen glattflächig sind, dort in der Nähe der Fläche C rauh, mit einer Menge kleiner warzenförmiger Erhöhungen bedeckt. Zerbricht man die Krystalle, so ergiebt sich, dafs sie im Innern oft sehr unrein sind, zuweilen ein Gemenge von Humit mit Kies und Glimmer darstellen, in welchem die Verunreinigung der Masse noch mehr beträgt als die Substanz des Humits. Namentlich gegen den (durch C abgestumpften) Scheitel der Krystalle häufen sich diese Einmengungen an. Solche stark verunreinigten Krystalle haben eine fast schwarze Farbe, darauf bezieht sich die Unterscheidung von schwarzen und braunen Chondroditen in Nordenskjöld brieflicher Mittheilung. — Als Begleiter des Humits auf der Grube Kafveltorp möge noch schön krystallisirter Augit, Malakolith, von grüner Farbe erwähnt werden. Das Zusammenvorkommen des Augits mit Kupferkies erinnert an Campiglia und Massa marittima. — Der schwedische Humit, dessen Zusammensetzung ich in der nächsten Forts. dieser Mitth. angeben zu können hoffe, wirkt nur sehr schwach auf das Dichroskop.

57. Ein Fund von Gadolinit im Radauthale, Harz.

Bei der grofsen Seltenheit des Gadolinits erscheint sein Vorkommen in wohlgebildeten Krystallen auf Granitgängen

des Harzes erwähnenswerth, Der um die mineralogische Kenntnifs der Gegend von Goslar so verdiente Hütteninspector Hr. Ulrich zu Oker sandte mir (Febr. 1871) zur Untersuchung vier kleine (2 bis 4^{mm}) Krystalle und Bruchstücke von solchen, welche er in den Quarz, Feldspath, Kalkspath und Zeolithe führenden Granitgängen des Radauthales gefunden hatte. Vergeblich war Hr. Ulrich bemüht, von dem als Gadolinit erkannten Mineral eine genügende Quantität zur chemischen Analyse zu gewinnen; vielmehr gewann er die Ueberzeugung, dafs in der nächsten Zeit nichts mehr davon zu erhalten seyn werde, »da die Blöcke, in welchen ich beim Suchen nach Prehnitkrystallen den Gadolinit fand, fast ganz zerklopft sind.« Unter diesen Umständen mag es gestattet seyn, schon jetzt eine vorläufige Mittheilung über den neuen Gadolinit zu machen, in der Hoffnung, dafs es dem verdienstvollen Eifer des Hrn. Ulrich später gelingen werde, eine zur Analyse genügende Menge zu sammeln.

Die Farbe ist schwarz, in dünnen Splittern dunkelgrün durchscheinend; ohne Spur von Spaltbarkeit, der Bruch glasglänzend und muschlig. Härte gleich Quarz. V. d. L. zeigt dieser Gadolinit nicht das für einige andere Vorkommnisse charakteristische vorübergehende Aufglühen bei Dunkelrothglühen; der Splitter wird rissig, schwillt nur wenig an, ist unschmelzbar, nach dem Glühen schmutzig graugrün. Von den beiden vorliegenden Krystallchen besitzt das eine die Form Fig. 16, das andere die der Fig. 17.

Krystallsystem rhombisch. Axenverhältnifs $a : b : c = 0{,}7554 : 1 : 0{,}4837$, Fundamentwinkel $b : l = 146° 30'$ und $o : m = 128° 45'$. Beobachtete Flächen:

$o = (a : b : c)$, P

$e = (a : \infty b : c)$, $\breve{P}\infty$

$f = (\frac{1}{2}a : \infty b : c)$, $2\breve{P}\infty$

$d = (\infty a : b : c)$, $\bar{P}\infty$

$m = (a : b : \infty c)$, ∞P

$n = (\frac{1}{2}a : b : \infty c)$, $\infty \bar{P}2$

$l = (a : \frac{1}{2}b : \infty c),\ \infty \breve{P}2$

$b = (\infty a : b : \infty c),\ \infty \breve{P}\infty$

$c = (\infty a : \infty b : c),\ oP$

Aus dem Axenverhältnifs berechnet sich für die Grundform die

makrodiagonale Polkante	$= 120^{\circ}\ 4'$
(gemessen	$= 120\ 0)$
brachydiagonale Polkante	$= 135\ 50$
Lateralkante	$= 77\ 30.$

	ber.		ber.
$m : m'$	$= 105^{\circ}\ 52'$	$b : m$	$= 127^{\circ}\ 4'$
$n : n'$	$= 138\ 37$	(gem.	$127\ 8)$
$l : l'$	$= 67\ 0$	$e : o$	$= 157\ 50$
$e : e'$ (üb. c)	$= 114\ 44$	(gem.	$157\ 40)$
(gem.	$= 114\ 30)$	$b : o$	$= 112\ 10$
$f : f'$ (üb. c)	$= 75\ 58$	(gem.	$112\ 0)$
$d : d'$ »	$= 128\ 22$	$l : o$	$= 126\ 10\frac{1}{2}$
		(gem.	$126\ 6)$
		$e : f$	$= 160\ 37$
		(gem.	circa $161)$.

Die Beschaffenheit der Krystalle gestattete nur annähernde Messungen mittelst des kleinen Goniometers, indefs sind die Grundmessungen ziemlich genau. Eine Abweichung der Winkel vom Charakter des rhombischen Systems liefs sich nicht konstatiren. Es möge indefs ausdrücklich bemerkt werden, dafs die Frage, ob die Krystalle des Gadolinits zum rhombischen oder zum monoklinen Systeme gehören, hiermit nicht entschieden seyn kann, (s. Des Cloizeaux *Man. de Minér.* S. 39). Die Neigung von $e : o$ wurde $= 90^{\circ}$ gefunden.

Um unsere Angaben mit den früheren zu vergleichen, wolle man bemerken, dafs die oben gewählte Stellung eine andere ist, als die von Des Cloizeaux und Dana adoptirte. Bei diesen Forschern ist unser Makrodoma e vertikales Prisma; die Flächen ll bilden ein Brachy- resp. Klinoprisma. In dem bei Phillips-Miller dargestellten Kry-

stalle erscheinen die Flächen *r*, entsprechend unseren *o* nur zur Hälfte in parallelflächiger Hemiedrie (also wie ein monoklines Hemioktaëder). Der Krystall Fig. 16 dessen Unterseite verbrochen ist, zeigt gleichfalls nur zwei Flächen *o* und zwar in dem bei Miller angegebenen Sinne. Der Krystall Fig. 17, an welchem gleichfalls nur die Oberseite sichtbar ist, weist indefs die *o* vollflächig auf, so dafs jenes Fehlen der Flächen am Krystall Fig. 16 mir zufällig schien, und deshalb *o* in der Zeichnung als Oktaëder dargestellt wurde. — Nordenskjöld, welcher die Krystalle von Kararfvet und Broddbo mafs mit dem Ergebnifs, dafs das System rhombisch sey, bestimmte die Kante $b:l = 146^0\ 26'$, $e:o\ 158^0\ 58'$. Eine genaue Ermittlung der Winkel wird erst möglich seyn, wenn es gelingt, unser Mineral in aufgewachsenen Krystallen zu finden.

Ein interessanter Begleiter des Gadolinits in den Granitgängen des Radauthals, welche den Hypersthenit des obern grofsen Steinbruchs durchsetzen, ist Orthit, von welchem mir Hr. Ulrich einige ausgezeichnete Krystalle sandte. Dieselben finden sich auf- und eingewachsen in einem Gemenge von Feldspath, Oligoklas, Quarz, Kalkspath, zu denen zuweilen in langen schmalen Blättchen auch Glimmer sich gesellt. An einem zierlichen, 6^{mm} grofsen Krystall Fig. 23, 23*a* bestimmte ich folgende Formen:

$T = (a : \infty b : \infty c)$, $\infty P \infty$ — $i = (2a' : \infty b : c)$, $\frac{1}{2}P\infty$

$M = (\infty a : \infty b : c)$ $o\,P$ — $f = (\frac{1}{3}a' : \infty b : c)$, $3\,P\infty$

$r = (a' : \infty b : c)$, $P\infty$ — $n = (a' : b : c)$, P.

$l = (\frac{1}{2}a' : \infty b : c)$, $2\,P\infty$

Das Hemidoma *f* wurde bisher am Orthit noch nicht, wohl durch v. Kokscharow am Epidot beobachtet (s. dessen Min. Rufslands). Eine der mir vorliegenden Stufen zeigt den Orthit unmittelbar von Kalkspath umschlossen. Andere Stücke zeigen ihn in einer Art von Schriftgranit eingewachsen.

Die oben beschriebenen Gadolinitkrystalle scheinen die ersten in Deutschland gefundenen zu seyn, nachdem bereits 1865 Hr. Websky ein derbes Vorkommen desselben Minerals in einem verlassenen Feldspathbruche der Kochel-

wiesen nahe Schreiberhau (in Begleitung von Monacit und Ytterspath) nachgewiesen hatte, s. Ztschr. d. deutsch. geol. Ges. Bd. XVIII, S. 566.

58. Ueber einen Zwillingskrystall von Zinkoxyd.

Krystalle von Zinkoxyd erscheinen bekanntlich sehr häufig bei Hüttenprocessen in den Ritzen der Gestellsteine, in der Nähe der Rast und den oberen Theilen des Ofenschachts (s. Gurlt, Uebers. d. pyrogen. künstl. Min. S. 42, 1857). Zwillinge scheinen indefs bisher unter den Krystallen des Zinkoxyds noch nicht beobachtet worden zu seyn. Mit um so gröfserem Interesse untersuchte ich deshalb einen Krystall, welchen Prof. Kekulé bei Betrachtung mehrerer grofser Stücke mit Zinkoxydkrystallen bedeckten Ofenbruchs aufgefunden, und, in demselben einen Zwilling erkennend, mir zur krystallographischen Untersuchung übergeben hatte. — Der fragliche Krystall, 4^{mm} grofs, von dunkelweingelber Farbe, ist in Fig. 18' naturgetreu dargestellt. Bei erster Betrachtung erinnert demnach die Form wohl an nichts weniger als an das hexagonale Zinkoxyd; weit eher könnte man an die Gestalt gewisser Gypszwillinge erinnert werden. Der kleine demantglänzende Krystall, von der Farbe des brasilianischen Topases, möchte wohl, abgelöst von dem Stück des Ofenbruchs, nicht leicht für das erkannt werden, was er wirklich ist. Die beiden, zum Zwilling verbundenen Individuen bieten eine Combination folgender Formen dar, wenn wir zur Grundform dasjenige Hexagondodekaëder wählen, dessen Endkantenwinkel G. Rose $= 127^{\circ}\,40'$ bis $43'$ bestimmte, indem er zugleich darauf hinwies, dafs dieser Winkel, nahe mit dem Endkantenwinkel eines Dodekaëders beim Corund übereinstimme.

$$p = (a : a : \infty a : c),\ P$$
$$o = \tfrac{5}{2}a : \tfrac{5}{3}a : \infty a : c),\ \tfrac{3}{5}P$$
$$c = (\infty a : \infty a : \infty a : c),\ oP$$
$$a = (a : a : \infty a : \infty c),\ \infty P$$
$$b = (a : \tfrac{1}{2}a : a : \infty c),\ \infty P2.$$

Die Ermittelung der Zwillingsebene war nicht ohne Schwierigkeit. Zunächst könnte man beim Anblick der Figur, wie auch der sehr kleinen Flächen selbst, glauben, die $p''\,\underline{p''}$ fielen in eine Ebene, welche zugleich die Zwillingsebene wäre; die Individuen würden dann verbunden seyn mit einer zu jener normalen Ebene. Nachdem ich mich überzeugt, dafs jene p Flächen nicht in ein Niveau fallen, schien die Annahme am meisten gerechtfertigt, dafs die Berührungsebene zugleich Zwillingsebene sey. Diefs schien auch durch den geradlinigen Verlauf der Gränze auf der gemeinsamen Fläche $b\underline{b}$ angedeutet. Indefs auch diese Annahme wurde durch eine genauere Untersuchung nicht bestätigt; da nämlich ein Hexagondodecaëder, dessen Fläche der Verwachsungsebene entsprechen würde, keine rationalen Axenschnitte ergeben würde. Die Zwillingsebene steht in der That normal zur Verbindungsfläche und gehört einem bisher als Krystallfläche nicht beobachteten Dodekaëder an $= (\frac{9}{8}a : \frac{9}{8}a : \infty a : c)$, $\frac{8}{9}P$.

Am genauesten meſsbar (und zwar mit dem grofsen Goniometer) wurde an unserem Zwilling die Kante $p' : b\underline{b}$ befunden $= 139^\circ\,53'$. Legen wir diesen Winkel zu Grunde, so berechnet sich der

Polkantenwinkel von $P = 127^\circ\,36'$
» » » $\frac{2}{5}P = 145\;\;0$
» » » $\frac{8}{9}P = 129\;\;10$

$c : p$	$= 117^\circ\,59'$	$a'' : \underline{a''}$	$= 118^\circ\,16'$ (einspr.)
$c : o$	$= 143\;\;1\frac{1}{2}$	$p : \underline{p}$	$= 102\;\;0$
$c : \frac{8}{9}P$	$= 120\;\;52$	gem.	$102\;\;6$
$c : \underline{c}$	$= 61\;\;44$		
$p'' : \underline{p''}$	$= 174\;\;14$ (einspringend)		
$p'' : \underline{o}$	$= 123\;\;45$		
(gem.	$123\;\;46$		

Die Messungen $p'' : \underline{c}$ und $p : \underline{p}$ liefern den Beweis für die Richtigkeit der oben angenommenen Zwillingsebene. — Hätten wir die Verwachsungsebene als Zwillingsfläche be-

trachtet, so würde sich für dieselbe kein anderer, irgend einfacher Ausdruck haben finden lassen, als $\frac{1}{3}P$. Unter der Voraussetzung einer Fläche $\frac{1}{3}P$ als Zwillingsebene würde sich indefs die Neigung der beiden Basen $c : \underline{c} = 64^{\circ}\,12'$, der Winkel $p'' : \underline{c} = 126^{\circ}\,13'$ berechnen, Werthe, welche selbstverständlich viel zu sehr von den Messungen abweichen, als dafs die Annahme von $\frac{1}{3}P$ als Zwillingsebene zulässig seyn könnte. Unser Krystall erhält sein ungewöhnliches Ansehen dadurch, dafs von den Flächen des zweiten hexagonalen Prismas b nur die beiden vorhanden sind, welche normal zur Zwillings- und Verwachsungsebene stehen; dafs ferner, dem entsprechend, an jedem der beiden Zwillingsindividuen zwei Flächen der Grundform sehr ausgedehnt sind und sich in einer langen Kante schneiden, auf welcher beiderseits unten, nahe der Anwachsstelle, die fast aus der Formumgränzung verdrängten Flächen p und $\underline{p}$ aufgesetzt erscheinen.

59. Eisenkies von Chichiliane, Isère-Dept.

Die interessanten Krystalle dieses Vorkommens, die ich in der Sammlung des Hrn. Ob. Postdirector Handtmann zu Coblenz kennen lernte, sind auf grofsblättrigem Spatheisensteine, welcher zollgrofse Rhomboëder bildet, auf- und eingewachsen. Die Eisenkieskrystalle sind an ihrer Oberfläche in Brauneisen umgeändert, ohne dafs dadurch dem Glanze der Flächen Eintrag geschähe. Zerbricht man einen derselben, so erkennt man, dafs der Brauneisen-Ueberzug eine kaum wahrnehmbare Dicke besitzt, und dafs der, durch die Hülle vor weiterer Zersetzung geschützte Kern vollkommen frisch ist. Während die eine Seite der Stufe (die Oberseite), auf welcher der Eisenspath in grofsen, wohlgebildeten Rhomboëdern erscheint, zahlreiche Eisenkiese darbietet von winziger Gröfse bis 1 Centim., zeigt die Unterseite des Handstücks den Eisenspath derb und in einer kleinen, zum Theil durch Quarzkrystalle erfüllten Druse, einige wenige bis 1 Centim. grofse Krystalle, zwar auch gleich jenen der Ober-

seite oberflächlich in Eisenoxydhydrat umgeändert, indessen von einer andern Flächencombination. — Die Krystalle der Oberseite (s. Fig. 19, Taf. VII) sind eine Combination folgender Formen:

$(a:2a:\infty a)$, $\frac{\infty O2}{2}$; $(a:\frac{6}{5}a:\infty a)$, $\frac{\infty O\frac{6}{5}}{2}$; $(a:\infty a:\infty a)$, $\infty O\infty$;

$(a:a:a)$, O; $(a:a:2a)$, $2O$; $(a:2a:2a)$, $2O2$;

zu denen zuweilen noch eine Andeutung des Granatoëders als Abstumpfung der Kante zwischen dem Würfel und dem Pentagondodecaëder $\infty O\frac{6}{5}$ hinzutritt. — Während an diesen Krystallen die beiden Pentagondodecaëder gemeinsam den Habitus bestimmen, und die andern Formen nur untergeordnet hinzutreten, stellen die Krystalle der Unterseite die Combination, Fig. 20, Taf. VII dar:

$(a:a:\infty a)$, ∞O; $(a:2a:\infty a)$, $\frac{\infty O2}{2}$; $(a:3a:\infty a)$, $\frac{\infty O3}{2}$;

$(a:\frac{6}{5}a:\infty a)$, $\frac{\infty O\frac{6}{5}}{2}$; $(a:\infty a:\infty a)$, $\infty O\infty$; $(a:a:a)$, O;

$(a:a:2a)$, $2O$; $(a:2a:2a)$, $2O2$.

Die Vereinigung zweier verschiedenen Combinationen auf derselben Stufe möchte eine nicht häufig zu beobachtende Erscheinung seyn.

Die Krystalle Fig. 19 sind einer etwas genaueren Betrachtung werth, indem sie ein neues und lehrreiches Beispiel für jene, bereits bei einer früheren Gelegenheit hervorgehobene Erscheinung darbieten, dafs nämlich gewisse Flächen zwar sehr nahe, doch nicht genau in Zonen fallen, — sowie dafs, wenn das Gesetz der Zonen und dasjenige der einfachen Axenschnitte miteinander collidiren, diefs letztere mit Aufopferung des Zonenverbandes zur Geltung kommt. — Es handelt sich nämlich um die Lage der kleinen Flächen $2O2$, einerseits zwischen zwei Flächen $\infty O\frac{6}{5}$, andrerseits zwischen $2O$ und $\infty O2$. Zunächst versuchte ich die vorliegende Combination zu bestimmen, ohne einen Krystall zur Messung von der Stufe abzunehmen. Die Flächen $\infty O2$, sowie die sehr kleinen um die Octaëderfläche O liegenden waren nicht zweifelhaft, und es handelte sich nur noch darum, das zweite, in seiner Lage dem Granatoëder nahe stehende Pentagondodecaëder zu bestimmen.

Um dies zu erreichen, schien die Wahrnehmung dienen zu können, dafs die, zu den hexaëdrischen Ecken zusammenstofsenden Kanten desselben, scheinbar abgestumpft werden durch die kleinen Leucitoëderflächen. Eine etwas genauere Erwägung lehrt nun zwar sogleich, dafs es kein Pentagondodecaëder giebt, dessen betreffende Kanten durch die Flächen $2O2$ tautozonal abgestumpft werden; dafs vielmehr diese Abstumpfung nur stattfinden kann in Bezug auf das Granatoëder. Indefs kommt das Pentagondodecaëder $(a:\frac{7}{6}a:\infty a)$, $\infty O\frac{7}{6}$ jener Bedingung, der tautozonalen Kantenabstumpfung durch $2O2$ ungemein nahe, so dafs ich zufolge der Zonenbeobachtung diese Form anzunehmen im Begriffe stand. Die Grundkanten (Y) von $\infty O\frac{7}{6}$ messen $98^{\circ}\,47'\,52''$, die anderen (X) $119^{\circ}\,36'\,46''$. Diese letzteren würden nun fast tautozonal durch die Flächen von $2O2$ abgestumpft werden, indem nämlich die entstehenden Combinationskanten gegen die hexaëdrische Ecke hin (d. h. gegen die kleine Fläche O) nur unter dem Winkel $1^{\circ}\,5'\,45''$ divergiren, eine Abweichung von der Parallelität, welche selbst bei der vortrefflichsten Ausbildung der betreffenden Kanten vom Auge nicht könnte wahrgenommen werden. Es ist nicht ohne Interesse, in einer Linearprojection die Schnittpunkte der Sectionslinien $\infty O\frac{7}{6}$ und $2O2$ zu prüfen. Selbst bei einer sehr sorgfältigen Zeichnung scheinen zwei Linien $\infty O\frac{7}{6}$ und eine $2O2$ durch ein und denselben Punkt zu gehen. Da indefs das Pentagondodecaëder $\infty O\frac{7}{6}$ bisher nicht mit Sicherheit beim Eisenkies aufgeführt wird, so wurde zu seinem Nachweise ein Krystall zur Messung von der Stufe abgebrochen. Es ergab sich die Combinationskante zwischen $\infty O2$ und der zu bestimmenden Form $= 166^{\circ}\,50'$. Nun würde betragen die Kante

$$\infty O2 : \infty O\tfrac{7}{6} = 165^{\circ}\,58'$$

hingegen

$$\infty O2 : \infty O\tfrac{6}{5} = 166\;\;46.$$

Es bleibt demnach kein Zweifel, dafs an unseren Krystallen mit dem gewöhnlichen Pyritoëder die Form $\infty O\frac{6}{5}$ in Combination tritt. Für diese in Fig. 19, Taf. VII darge-

stellte Combination beträgt die gegen die hexaëdrische Ecke gerichtete Divergenz der die Fläche $2O2$ einschliefsenden Kanten $= 1^{\circ}\,31\frac{1}{2}'$, eine Abweichung von der Parallelität, welche man an den Krystallen kaum wahrnehmen kann.

Gehen wir umgekehrt von der Combination $\infty O2$, $\infty O\frac{6}{5}$, $2O$ aus und erforschen die Zonenlage, welche zu diesen Flächen ein Ikositetraëder haben kann: so ergiebt sich leicht, dafs es keine Form geben kann, welche parallelkantig zwischen $2O$ und $\infty O2$ einerseits und zwischen $\infty O\frac{6}{5}$ und $\infty O\frac{6}{5}$ andrerseits läge. Jene erste Bedingung wird erfüllt durch das Ikositetraëder $2O2$, der letzteren würde durch die krystallonomisch unmögliche Form $(a : 2\frac{1}{30}a : 2\frac{1}{30}a)$, $\frac{61}{30}O\frac{61}{30}$ Genüge geleistet. Das Pyritoëder $\infty O\frac{6}{5}$ wurde, wie ich aus Strüver's ausgezeichnetem Werke (*Studj. s. min. Sarda, Pirite del Piemonte e dell' Elba, Torino* 1869) ersehe, zuerst durch Des Cloizeaux (1862), doch nicht zweifellos, beobachtet. Strüver selbst fand diese Form nur untergeordnet auftretend, und zwar positiv an zwei Krystallen von Traversella, und negativ an zwei Krystallen von Brosso. Es darf indefs bemerkt werden, dafs bei Strüver die Unterscheidung von positiven und negativen Formen sich lediglich auf das an den Krystallen auftretende Pyritoëder $\infty O2$, welches als positiv angesehen wird, bezieht; nicht aber die Frage erledigt, welcher Art das herrschende Pyritoëder selbst ist. Diefs wurde erst durch die wichtige Untersuchung G. Rose's über den Eisenkies (s. d. Ann. Bd. 142, S. 1 bis 46, 1871) möglich. G. Rose beobachtete unser Pentagondodecaëder $\infty O\frac{6}{5}$ nur negativ, und zwar nur untergeordnet in Combinationen. Die Krystalle von Chichiliane gestatten wegen ihres Ueberzugs von Eisenoxydhydrat keine thermoëlektrische Untersuchung. Nichtsdestoweniger ist es sehr wahrscheinlich, dafs auch sie negativ sind. Dafür spricht nämlich das gleichzeitige Auftreten des Pyramidenoctaëders $2O$, welches ebenfalls von G. Rose nur an negativen Krystallen beobachtet wurde. Die in Strüver's Werk abgebildeten, durch das Auftreten von $\infty O\frac{6}{5}$ merkwürdigen Krystalle sind demnach

gleichfalls mit grofser Wahrscheinlichkeit als negative zu bezeichnen; welche Deutung auch mit dem Erscheinen des durch G. Rose nur negativ beobachteten Ikositetraëders 303 im Einklange seyn würde. Die Form $\infty O\frac{5}{3}$ wurde von G. Rose zufolge gütiger brieflicher Mittheilung an Krystallen von Lobenstein bestimmt, welche, wie diejenigen von Chichiliane, auf Eisenspath aufgewachsen sind; wodurch demnach eine weitere Aehnlichkeit mit unserem Vorkommen sich ergiebt.

Das Granatoëder ist zwar schon durch Haüy am Eisenkies beobachtet worden. In ähnlicher Ausdehnung, wie unsere Krystalle Fig. 20, Taf. VII dasselbe zeigen, ist es indefs eine seltene Erscheinung. Das ausschliefsliche Auftreten vollflächiger Formen an den hexaëdrischen Ecken und das Fehlen jeder Spur von Diploëderflächen ist eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit der geschilderten Krystalle.

60. Ueber den Blödit (Simonyit) von Stafsfurth.

In der Sitzung der deutsch. geolog. Ges. vom 5. April 1871 zeigte Hr. Dr. P. Groth vor Kurzem in Stafsfurth vorgekommene, »ausgezeichnet flächenreich ausgebildete Krystalle eines Salzes, welches seiner Zusammensetzung nach mit dem sogen. Blödit von Ischl und dem Astrakanit übereinstimmt.« Einige Wochen später hatten Hr. Dr. Groth und Hr. Stud. C. Hintze die Güte, mir einen jener Krystalle zu zeigen, mit deren Untersuchung sie damals beschäftigt waren. Im Juli erhielt ich durch Hrn. Bergrath Zincken in Leipzig mehrere ausgezeichnete Stücke und Krystalle des neuen Fundes, mit dem Ersuchen, dieselben zum Gegenstand einer krystallographischen Arbeit zu machen. Obgleich es mir demnach bekannt war, dafs Dr. Groth eine Publication über denselben Gegenstand vorbereitet habe, so sah ich mich doch durch die herrliche Ausbildung der Krystalle veranlafst, dieselben gleichfalls zu untersuchen, nachdem ich in Betreff der zu wählenden Grundform, sowie der Flächenbezeichnung mit dem genannten Forscher mich verständigt hatte. So möge diese Mittheilung eine Bestätigung des

krystallographischen Theils der bald zu erhoffenden Arbeit desselben seyn. Ueber das Vorkommen des Blödits zu Stafsfurth verdanken wir Hrn. Zincken folgende Angaben (s. Berg- und Hüttenmänn. Zeit. 1871 No 31, »Astrakanit von Stafsfurth«). »Unter dem Kainit, welcher auf dem nördlichen Flügel des Grubenbaues im Anhaltischen Leopoldschachte gewonnen wird, fanden sich im Monat April v. J. dem Kainit ähnliche Salzstücke, welche mit einer weifsen Kruste weit schneller sich überzogen, als solches bei jenem der Fall zu seyn pflegt, Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dafs die Kainitschicht am untern Ausgehenden, an welchem die Mächtigkeit von 6 Lachtern auf wenige Fufs sich vermindert, auf etwa 3 Lachter Länge und Breite durch Partien von Astrakanit (Blödit) ersetzt war. Dieser trat hier in einer etwa 6 Z. starken Schicht und aufserdem im liegenden Carnallit und zwar in $\frac{1}{2}$ bis 2 Z. dicken Schmitzen auf, welche auf eine Region von etwa 1 F. Mächtigkeit sich beschränken. In einer auf 2 Quadratf. sich ausdehnendeu kluftartigen Druse im derben Astrakanit fanden sich ausgezeichnet helle glänzende Krystalle mit vielen Flächen des in monokliner Form krystallisirenden Salzes, welche auf einer zolldicken krystallinischen Schicht aufsafsen. Der letztere, umschliefsende, derbe Astrakanit bildet eine dichte, graugrüne, durchscheinende, dem Kainit ähnliche Masse. Spec. Gew. des krystallisirten Astrakanit's = 2,223; Härte = 3,5, Die chemische Analyse, ausgeführt im Laboratorium des Prof. Wiedemann durch Hrn. Löfsner ergab: Schwefelsäure 47,97; Magnesia 11,96; Natron 18,50; Wasser 21,44. Sa 99,87, entsprechend der Formel $Mg\,SO_4$, $Na_2\,SO_4 + 4\,H_2O$, welche verlangt: Schwefelsäure 47,90; Magnesia 11,98; Natron 18,56; Wasser 21,58.«

Krystallsystem monoklin.

Axenelemente $a : b : c = 1{,}3494 : 1 : 0{,}67154$.

Neigung der Axen a und c $(\gamma) = 100^0\,43'\,42''$.

Fundamental-Messungen, s. Taf. VII, Fig. 21, 21 *a*, 22, 22*a*.

$n : n'$ über $a = 112^0\,55'$; $n' : d$ über $y = 100^0\,4'$; $c : d = 146^0\,35'$.

Beobachtete Formen:

Positive Hemipyramide	u	$= (a' : b : c)$, P
» »	w	$= (2a' : 2b : c)$, $\frac{1}{2}P$
» »	y	$= (\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b : c)$, $2P$
» »	s	$= (\frac{1}{2}a' : b : c)$, $2P2$
» »	v	$= (a' : 2b : c)$, $P2$
» »	t	$= (\frac{1}{3}a' : b : c)$, $3P3$
» »	x	$= (a' : \frac{1}{2}b : c)$, $(2P2)$
Negative Hemipyramide	p	$= (a : b : c)$, $-P$
» »	o	$= (a : \frac{1}{2}b : c)$, $-(2P2)$
» »	z	$= (a : \frac{1}{3}b : c)$. $-(3P3)$
Positives Hemidoma	q	$= (\frac{1}{4}a' : \infty b : c)$, $2P\infty$
Klinodoma	d	$= (\infty a : b : c)$, $(P\infty)$
» »	e	$= (\infty a : \frac{1}{2}b : c)$, $(2P\infty)$
Prisma	m	$= (a : b : \infty c)$, ∞P
»	l	$= (a : \frac{3}{2}b : \infty c)$, $\infty P\frac{3}{2}$
»	n	$= (a : 2b : \infty c)$, $\infty P2$
»	k	$= (a : 3b : \infty c)$, $\infty P3$
»	i	$= (a : \frac{1}{3}b : \infty c)$, $(\infty P2)$
Orthopinakoid	a	$= (a : \infty b : \infty c)$, $\infty P\infty$
Klinopinakoid	b	$= (\infty a : b : \infty e)$, $\infty P\infty$
Basis	c	$= (\infty a : \infty b : c)$, oP

Die Fig. 21 und 21*a* zeigen in schiefer und gerader Projektion die gewöhnliche Ausbildung der Krystalle, während Fig. 22 und 22a in gerader Projektion auf die Horizontalebene und auf das Klinopinakoïd sämmtliche oben aufgeführte Flächen darbieten. Als herrschende Flächen sind zu nennen *pp'*, *dd'*, *mm'*, *nn'*, *c*, *q*; die anderen treten meist nur untergeordnet auf, fehlen indefs gewöhnlich nicht ganz, auch wenn sie nur punktförmig erscheinen. Der Krystall 22 und 22a ist von 76 Flächen umschlossen.

Das flächenreiche System des Blödits scheint in Bezug auf Zonenverband eines der interessantesten und lehrreichsten zu seyn.

Nachdem wir aus *u* und *p* die monokline Grundform gebildet, können wir alle Flächen durch Zonenbeobachtung, ja durch unmittelbare Betrachtung der Figuren bestimmen.

So stehen mm', dd', a, b, c in nächster Beziehung zur Grundform. o wird bestimmt durch die Zonen $p:b$ und $d:m$; e durch $c:d$ und $a:o$; x durch $o:e$ und $d:m'$. y durch $c:u$ und $o:e$; s durch $d:u$ und $b:y$; q durch $s:s'$ und $a:c$; v durch $c:s$ und $b:u$; w durch $c:u$ und $o:d$; t durch $u:s$ und $q:m$; n durch $c:s$ und $m:m'$; k durch $w:q$ und $m:m'$; l durch $o:q$ und $m:m'$; i durch $o:x'$ und $m:m'$.

Wie die Kante $c:m$ auf der Vorderseite unseres Krystalls abgestumpft wird durch p, auf der Hinterseite durch y, u und w, so bilden auf der Hinterseite s und v Abstumpfungen der Kante $c:n$, und ebenso t eine Abstumpfung der Kante $c:k$ und in gleicher Weise verhalten o und x zur Kante $c:i$.

Folgende Tabelle giebt die Neigungen sämmtlicher Flächen zu den Pinakoïden und der Basis an. Unter a ist bald die vordere Fläche, bald die hintere (a') zu verstehen. Welche gemeint ist, kann bei Betrachtung der Figuren nicht im geringsten zweifelhaft seyn, (w bildet die stumpfe in der Tabelle angegebene Kante mit dem hintern a').

	a		b		c	
u	104°	45′	122°	$37\frac{1}{2}$	137°	51′
w	93	$27\frac{2}{3}$	108	$31\frac{1}{2}$	149	$43\frac{3}{4}$
y	116	$11\frac{1}{2}$	136	2	116	23
s	124	$21\frac{2}{3}$	117	24	124	38
v	106	$43\frac{1}{2}$	107	45	146	$58\frac{1}{2}$
t	137	50	111	$58\frac{1}{4}$	114	$10\frac{1}{3}$
x	112	$21\frac{1}{2}$	142	$\frac{1}{2}$	122	$48\frac{3}{4}$
p	120	$1\frac{1}{3}$	118	$51\frac{1}{2}$	143	$4\frac{1}{2}$
o	112	34	137	$47\frac{1}{2}$	127	$49\frac{1}{2}$
z	107	11	148	50	118	$11\frac{1}{2}$
q	129	$28\frac{1}{2}$	90	0	129	48
d	98	$56\frac{1}{3}$	123	25	146	35*
e	96	$27\frac{1}{4}$	142	$50\frac{3}{4}$	127	$9\frac{1}{4}$
m	127	$1\frac{1}{3}$	142	$58\frac{1}{3}$	96	$26\frac{1}{4}$
l	138	$31\frac{2}{3}$	131	$28\frac{1}{3}$	98	1
n	146	$27\frac{1}{2}$	123	$32\frac{1}{2}$	98	$55\frac{1}{2}$
k	156	$9\frac{1}{2}$	113	$50\frac{1}{2}$	99	48
i	110	$39\frac{3}{4}$	159	$20\frac{1}{4}$	93	$46\frac{1}{2}$.

Mittelst vorstehender Tabelle wird man mit geringster Mühe alle diejenigen Kanten des Krystalls sogleich ermitteln können, welche in einer der drei Axenebenen, den Flächen *a b c* liegen. Die gemessenen Winkel stimmten sehr nahe mit den berechneten überein. Zur Beurtheilung der vortrefflichen Ausbildung möge die Angabe folgender Kanten genügen.

	gemessen	berechnet
$d : m'$ (über x)	$= 110^\circ\ 13'$	$110^\circ\ 15'$
$d : p$	$= 158\ 55\frac{1}{2}$	$158\ 55$
$c : q$	$= 129\ 46$	$129\ 48$
$p : o$	$= 161\ 5$	$161\ 4$
$m : p$	$= 133\ 25$	$133\ 21\frac{3}{4}$
$m : n$	$= 160\ 34$	$160\ 34$
$p : p'$	$= 122\ 16$	$122\ 16\frac{3}{4}$.

Eine gleich vollkommene Ausbildung, wie sie diese Stafsfurther Blöditkrystalle besitzen, habe ich nur bei wenigen Mineralien bisher gefunden. — Eine Vergleichung der Winkel unserer Tabelle lehrt, dafs die Neigungen der Flächen *d* und *n* zum Klinopinakoïd *b* sehr nahe gleich sind. Erschienen als Umgränzung unserer Krystalle allein die Flächen *nn'*, *dd'*, *c*, *a*, *b*, so würden sie ein scheinbar rhombisches Oktaëder mit einer abgestumpften Ecke und zwei abgestumpften Kanten bilden. Genau wie *d* und *n* verhalten sich auch die Flächenpaare *e* und *m*, indem auch sie ein scheinbar rhombisches Oktaëder bilden. Diese auf den ersten Blick überraschende Thatsache ist die Folge des Verhältnisses zwischen den Axen *a* und *c*, welches fast genau $= 2 : 1$. Noch mehr als $a : c$ nähern sich die Axen *b* und *c* einem einfachen Zahlenverhältnifs und zwar $1 : \frac{2}{3}$. Unter den zahlreichen Kanten unseres Krystalls verdient $c : q$ erwähnt zu werden, da sie genau gleich ist der Kante $P : x$ beim Feldspath von Elba und beim Adular. — Die für jedes monokline System in theoretischer Hinsicht interessante Frage, ob sich dasselbe auf genau oder fast genau rechtwinklige Axen zurückführen lasse, beantwortet sich für unsere Krystalle in negativer Weise. Wenn wir nämlich der

Fläche c die Formel $(a:\infty b:c)$, $-P\infty$ geben wollten, so würde eine die Kante $p:p'$ abstumpfende Fläche annähernd die Formel $(\frac{8}{11}a:\infty b:c)$, $-\frac{11}{3}P\infty$ erhalten, ein hier ganz unstatthafter Ausdruck.

An mehreren ausgezeichnet spiegelnden Krystallen mafs ich die beiderseitigen Neigungen von $c:p$ und zu p', $c:n$ und zu n', und konnte stets den monoklinen Charakter des Systems genau bestätigen. Nichtsdestoweniger sind die Krystalle zuweilen in Bezug auf einzelne Flächen unsymmetrisch ausgebildet. Mehrfach fand ich z. B. v auf der rechten, w auf der linken Seite auftretend. Doch solche Unregelmäfsigkeiten erwiesen sich nur als zufällig und hatten auf die Neigungen nicht den geringsten Einflufs.

Die Krystalle des Blödits sind, eine Thatsache worauf mich Dr. Groth aufmerksam machte, offenbar identisch mit jenen, welche Prof. Tschermak unter dem Namen Simonyit, »ein neues Salz von Hallstadt«, beschrieb (Sitzungber. d. k. Akad. d. Wiss. Sitz. v. 18. Nov. 1869). Der Simonyit findet sich auf dem Christina-Stollen zu Hallstadt in Begleitung von Steinsalz, Anhydrit, Polyhalit und einem röthlichgelben, körnigen, an der Luft rasch verwitternden Salze, welch letzteres nach Tschermak wahrscheinlich ein Gemenge ist, doch wesentlich aus schwefelsaurem Natron mit etwas schwefelsaurer Magnesia besteht. Der Simonyit, theils von blaugrüner, theils von röthlichgelber Farbe ist luftbeständig, bildet sehr kleine Krystalle, welche durch Dr. Brezina bestimmt wurden. Sie zeigen herrschend das vertikale Prisma mm, nebst der Basis c, untergeordnet nn', dd', pp'. Die Unvollkommenheit der Krystalle gestattete Hrn. Brezina nur annähernde Messungen, mit Ausnahme der Kante $c:d$ welche genau bestimmbar war. Dafs wir es mit denselben Krystallen zu thun haben, lehrt folgende Vergleichung.

	Hallstadt	Staßfurth
$c:d$ =	146° 28′	146° 35′
$c:p$ =	142 54	143 4½
$b:m$ =	142 45	142 58½.

Das von Hrn. Brezina für den Simonyit berechnete

Axenverhältnifs ist = 1,442 : 1 : 0,6763. Ein Vergleich dieser letztern Zahlen mit dem oben mitgetheilten Axenverhältnisse lehrt, wie genau die Messungen Brezina's trotz der Unvollkommenheit der ihm zur Verfügung stehenden Krystalle mit den Winkeln der Stafsfurther übereinstimmen.

Die procentische Zusammensetzung des Simonyit's ist nach Tschermak identisch mit derjenigen des Blödits (syn. Astrakanit). Der specifische Unterschied des Simonyits vom Blödit beruht nach Tschermak darin, dafs das erstere Salz nicht verwittert und bei einer Temperatur von 100° C. nur $\frac{3}{5}$ seines Wassergehalts verliert, während der Blödit verwittert und bei gleicher Temperatur alles Wasser abgiebt. Tschermak schreibt demnach die Formel des Simonyits

$$2\,Mg\,SO_4,\ 2\,Na_2\,SO_4,\ 5\,H_2O + 3\,aq$$

während diejenige des Blödits ist

$$Mg\,SO_4,\ Na_2\,SO_5 + 4\,aq.$$

Ich fand das Verhalten der Stafsfurther Krystalle in Bezug auf den Wasserverlust bei höherer Temperatur etwas verschieden von den Angaben Tschermak's für den Simonyit. Es wurde ein Krystall von 2,8 gr. gepulvert und das Gewicht des Pulvers, nachdem es während dreier Stunden auf 30° C. erhitzt worden, bestimmt. Während vier Stunden einer Temperatur von 50° ausgesetzt, änderte sich das Gewicht nicht. Nun wurde die Temperatur erhöht auf 100° bis 120°; nach 5 Stunden hatte die Substanz 5,00 Proc. verloren, nach ferneren 5 Stunden nochmals 4,87 Proc., nach ferneren 6 Stunden, während welcher die Temperatur zwischen 100 und 130° schwankte, trat noch ein kleiner Verlust von 0,18 Proc. ein; worauf keine merkbare Gewichtsabnahme mehr sich zeigte. Der Gesammtverlust betrug demnach 10,05 d. h. nahezu die Hälfte des ganzen Wassergehalts. Es wurde nun die Temperatur bis 200° gesteigert; nach einer Stunde hatte das Mineral 4,04 Proc. Wasser abgegeben, nach ferneren 2 Stunden 3,59; von Neuem während 5 Stunden erhitzt, betrug der Verlust weitere 2,46 Proc. Gesammtverlust zwischen 120 und 300° = 10,09. Nun wurde das Pulver geschmolzen, wobei der

letzte Rest von Wasser = 1,16 Proc. entwich. So ergab sich der ganze Wassergehalt = 21,30, sehr nahe mit dem aus der Formel berechneten Werthe (21,44) übereinstimmend. Die Formel der Krystalle von Stafsfurth gestaltet sich demnach der obigen Bestimmung zufolge

$$Mg\,SO_4, Na_2\,SO_4 . 2\,H_2O + 2\,aq$$

welche von der von Tschermak für den Simonyit angenommenen auch den Vorzug gröfserer Einfachheit besitzt.

Erklärung der Tafel VII.

Fig. 1 bis 15, Humite Typus II, von Neukupferberg in Schweden.

Fig. 1, 1 *a*, einfacher Krystall von tafelförmiger Ausbildung.

Fig. 2, 2 *a*, einfacher Krystall von mehr octaëdrischer Form.

Fig. 3, 3 *a*, 3 *b*, 4, 4 *a*, einfache Krystalle, welche die gesetzmäfsige Hemiedrie, aber eine ungewöhnliche Ausbildung zeigen.

Fig. 5, 5 *a*, die Flächen $\frac{1}{5}r$ und $\frac{1}{3}r$ bilden ein Octaëder, während sie bei normaler Ausbildung als Hemioctaëder erscheinen.

Fig. 6, 6 *a*, 7, Krystalle von abnormer Bildung in Bezug auf die Flächen $\frac{1}{5}r$ und $\frac{1}{3}r$.

Fig. 8, 8 *a*, 8 *b*, Zwilling, Zwillingsebene $\frac{1}{5}e$. Das Auftreten der Flächen $\frac{1}{5}r$ auch auf der Seite von $\frac{1}{7}r$ steht nicht im Einklang mit der Hemiedrie der vesuvischen Krystalle.

Fig. 9, 9 *a*, Durchkreuzungszwilling.

Fig. 10, 10 *a*, Drilling, man bemerke die Pseudozone $-\frac{1}{7}r : \frac{1}{3}r\ \frac{1}{5}\underline{r} : \frac{1}{3}\underline{i}$.

Fig. 11, 11 *a*. Zwilling. Die Flächen $A : \underline{A}$ bilden auf der Seite von $\frac{1}{3}r\ \frac{1}{5}\underline{r}$ eine einspringende Kante. Fläche $-\frac{1}{5}m$.

Fig. 12, 12 *a*, unregelmäfsiger Zwilling von ungewöhnlicher Form, das Auftreten von $\frac{1}{5}r$ abnorm.

Fig. 13, 13 *a*, 13 *b*, desgleichen.

Fig. 14, 14*a*, Zwilling. Zwillingsebene $-\frac{1}{5}e$, zeigt die Pseudozonen $-\frac{1}{7}r : i : -\frac{1}{3}r$ und $-\frac{1}{5}m : : -\frac{1}{7}r : n$.

Fig. 15, 15*a*, ausgezeichnet durch die grofse und glänzende Fläche *C* und die beiden »unregelmäfsigen« Kanten $n : i$ und $n : \frac{1}{3}r$.

Fig. 16, 17, Gadolinit aus den Granitgängen des Radauthals.

Fig. 18, Zinkoxydzwilling, Zwillingsebene $\frac{8}{9}P$.

Fig. 19, 20, Eisenkies von Chichiliane, Isère Dept.

Fig. 21, 21*a*, 22, 22*a*, Blödit (Simonyit) von Stafsfurth.

Fig. 23, 23*a*, Orthit aus dem Radauthal, Harz.

Anmerkungen.

1) In der IX. Forts. dieser »Mittheilungen« erwähnte ich eines neuen Vorkommen von Babingtonit bei Hernbornseelbach in Nassau (d. Ann. Ergänzungsbd. V, S. 420). Die chemische Untersuchung der von mir ausgesuchten Krystalle führte auf meine Bitte aus Hr. Dr. Jehn im Univers.-Laboratorium zu Berlin. Folgendes sind die Ergebnisse dreier Analysen, bei denen zunächst alles Eisen als Oxyd bestimmt wurde:

	I.	II.	III.	Mittel
Kieselsäure	50,50	50,24	50,58	50,44
Eisenoxyd	25,25	25,44	25,29	25,33
Manganoxydul	3,26	3,16	3,22	3,22
Kalk	19,53	20,06	20,13	19,90
Magnesia	1,46	1,38	1,50	1,45
Glühverlust	0,44		0,42	0,43
				100,77.

In zwei besonderen Versuchen wurde der

Eisenoxydulgehalt = 7,47 und 7,51 Proc. bestimmt.

Unter Berücksichtigung dieser Bestimmungen ergiebt sich die Mischung wie folgt, indem wir zur Vergleichung die Analyse des Babingtonits von Arendal durch Rammelsberg beifügen.

	Herbornseelbach	Arendal
Kieselsäure	50,44	51,22
Eisenoxyd	17,01	11,00
Eisenoxydul	7,49	10,26
Manganoxydul	3,22	7,91
Kalk	19,90	19,32
Magnesia	1,45	0,77
Glühverlust	0,43	0,44
	99,94	100,92.

»Der Sauerstoffgehalt der Monoxyde verhält sich demnach bei unserm Mineral zu dem des Sesquioxyds ungefähr wie 8 : 5, dagegen bei dem Arendaler wie 3 : 1; der Sauerstoffgehalt der Säure dagegen zu dem der sämmtlichen Basen nahe wie 2 : 1, übereinstimmend mit dem Arendaler«. (Jehn.)

2) Hr. Dr. A. Gurlt verehrte mir (1868) ein von ihm an Ort und Stelle gesammeltes, neues Euxenitvorkommen von der Insel Hiterö bei Flekkefjord in Lister, wo schon seit lange andere Cer- und Yttermineralien (Orthit, Gadolinit, Polykras, Ytterspath) auf den im Norit-Gabbro aufsetzenden Pegmatitgängen bekannt sind. Meinem Wunsche willfahrend, übernahm Dr. Jehn gleichfalls die schwierige Analyse dieses Euxenits. Derselbe vollführte drei nahe übereinstimmende Analysen, deren Mittel die Zahlen unter I sind; zur Vergleichung mag die durch D. Forbes und T. Dahll angestellte Analyse des Euxenits von Alve bei Arendal (II) dienen.

	I. Eux. von Hiterö	II. Eux. von Alve.
Niobsäure	18,37	38,58
Titansäure	34,96	14,36
Thonerde	5,41	3,12
Eisenoxydul	2,54	1,98
Kalk	1,63	1,37
Ceroxyd	8,43	3,31
Yttererde	13,20	29,36
Uranoxydul	7,75	5,22
Magnesia	3,92	0,19
Wasser	2,87	2,88
	99,08	100,37.

Der Analyse des Hrn. Jehn zufolge hat demnach der Euxenit von Flekkefjord eine ganz andere Zusammensetzung wie derjenige von Alve (sowie die anderen bisher untersuchten). Das Ueberwiegen der Titansäure über die Niobsäure, die geringe Menge der Yttererde, der hohe Gehalt an Uranoxydul und Ceroxyd zeichnen namentlich das neue Euxenit-Vorkommen aus. (Vergl. Beiträge zur Kenntnifs des Babingtonits und Euxenits, Inaug. Diss. von C. Jehn, Jena 1871).

3) Hrn. Dr. Hessenberg gebührt bekanntlich das Verdienst der Auffindung des Perowskits vom Wildkreuzjoch, zwischen dem Pfitsch- und Pfunderthale (Mineral. Notizen No. 4, S. 20 bis 23, 1861). An dem etwa 2^{mm} grofsen Krystall wies mein Freund die Combination vom Würfel, Leucitoïd $3O3$, zwei Hexakisoctaëdern $\frac{4}{3}O\frac{4}{3}$ und $2O\frac{4}{3}$, dem Pyramidenwürfel $\infty O\frac{4}{3}$ und endlich dem Octaëder nach. Beide genannte Hexakisoctaëder waren bisher noch nicht beobachtet worden. Am Perowskit kannte man früher überhaupt diese flächenreichste Form des Systems noch nicht. In der neusten Forts. seiner Notizen No. 10, S. 38 bis 44 (1871) ergänzt Hessenberg seine frühere Mittheilung durch die optische Untersuchung jenes kleinen Krystalls, zugleich hervorhebend, dafs derselbe trotz allen Nach-

forschens leider noch der einzige seiner Art geblieben sei. Bei der grofsen Seltenheit des in Rede stehenden Vorkommens gestatte ich mir schon hier die Mittheilung, dafs ein glücklicher Zufall mich eine zweite Perowskit-Stufe vom Wildkreuzjoche erkennen liefs. Eine Gruppe lebhaft glänzender brauner Krystalle, aufgewachsen auf dem charakteristischen grünen Schiefer des Pfitschthals in Begleitung von Klinochlor und Titanit, welche bereits die Aufmerksamkeit des Geh. Raths G. Rose erregt, und mir von ihm zu näherer Bestimmung war übergeben worden, enträthselte sich als Perowskit. Das Gesteinstück, wie auch die Krystalle, haben die gröfste Aehnlichkeit mit dem früher von Hessenberg beschriebenen Vorkommen, so dafs nach der Aeufserung meines Freundes beide in nächster Nachbarschaft sich müssen gebildet haben. Als herrschende Formen erscheinen an diesen, mit Flächen wahrhaft überladenen, kleinen Krystallen nächst dem Würfel vorzugsweise das Leucitoïd $3O3$ sowie das Hexakisoctaëder $\frac{2}{3}O\frac{2}{4}$, dessen längste Kanten (*G* bei G. Rose, *A* bei Naumann) durch die Flächen des Leucitoïds abgestumpft werden, wie bereits Hessenberg bemerkte. Mit geringerer Ausdehnung erscheinen das Hexakisoctaëder $2O\frac{4}{3}$ und der Pyramidenwürfel $\infty O\frac{3}{2}$. Von der vollkommenen Ausbildung der kleinen Krystalle geben folgende, mit dem grofsen Goniometer ausgeführten Messungen Zeugnifs, welche demnach zugleich beweisen, dafs dieser Perowskit in Bezug auf seine Form dem regulären Systeme angehört.

Octaëdrische Kante von	$\frac{2}{3}O\frac{2}{4}$	=	157° 3′ bis 4′	(ber. 157° 3½′)
» » von	$3O3$	=	144 56 144 57½	(ber. 144 54)
Combinationskante von $3O3$ und $\frac{2}{3}O\frac{2}{4}$		=	171 54 53	(ber. 171 54½)

Da Hr. Hessenberg meiner Bitte, sich der eingehenden Untersuchung und Darstellung unserer Krystalle zu unterziehen, in freundlicher Weise entgegenkam, so habe ich die Genugthuung, auf seine in den »Mineralog. Notizen« (Abh. Senkenberg. Gesellsch.) demnächst erscheinende meisterhafte Untersuchung dieser flächenreichsten Perowskitkrystalle in der von ihm nachgewiesenen ***zweihundertsechsundvierzig***flächigen Combination verweisen zu dürfen.

4) Das Vorkommen des Zinnsteins im grönländischen Kryolith scheint bisher wenig bekannt zu seyn. Deshalb sey hier erwähnt, dafs ich unter verschiedenen Einmengungen, welche aus Kryolith herstammten und von Hrn. Dr. Marquart hierselbst mir gezeigt wurden, die deutlichsten Krystalle von Zinnstein sah. Dieselben sind von der gewöhnlichen Form, 2 bis 10^{mm} grofs. Dana in seiner vortrefflichen Mineralogy kennt indefs auch bereits diefs Vorkommen.

Berichtigung.

In der vorigen Forts. dieser Mitth. (Ergänzungsbd. V) bitte ich zu lesen:

S. 377 Z. 4 von oben Brachydomen statt Makrodomen.

V. *Ueber die Vertheilung der Elektricität an den Scheiben der Holtz'schen Maschine und über eine vortheilhafte Abänderung in der Einrichtung derselben;*

von Theodor Schwedoff,
Prof. a. d. Universität zu Odessa.

»Bei der Beurtheilung von Influenzmaschinen herrscht noch grofse Verwirrung«, sagt Hr. Riefs in seiner Abhandlung *über die Theorie der neuesten Elektrophormaschine* [1]). Hierbei kann bemerkt werden, dafs Verwirrung überall da herrscht, wo es an umständlichen Untersuchungen eines Gegenstandes fehlt. Obgleich seit der berühmten Erfindung des Hrn. Holtz über die Elektromaschinen mehrere Abhandlungen veröffentlicht worden sind, so behält doch bis jetzt die oben erwähnte Behauptung von Riefs ihre volle Gültigkeit; denn nicht nur viele Nebenerscheinungen bei diesen Maschinen sind bis jetzt unerklärt geblieben, sondern auch die Hauptfrage, wie sich die Elektricität in denselben vertheile, ist von Manchen ganz unberührt gelassen und von Hrn. Riefs sogar unrichtig gelöst worden. Dies experimentell zu beweisen, und die richtige Ansicht über die Vorgänge bei den Elektromaschinen aufzustellen, ist der Zweck dieser Notiz.

Um die Vorgänge bei der Holtz'schen Maschine leichter aufzufassen; kann man sich statt der beiden parallelen Glasscheiben zwei hohle Glascylinder denken, deren Axen zusammenfallen. Es stelle Fig. 9, Taf. VI der Kreis x, y, z den Querschnitt des inneren Cylinders vor, welcher der rotirenden Scheibe entspricht, und der Kreis x' y' z' den Querschnitt des äufseren Cylinders, welcher die ruhende Scheibe darstellt. Die punktirten Stellen am Kreise x' y' z' entsprechen den Ausschnitten in der ruhenden Scheibe, die Streifen a und b bezeichnen die an dieselben geklebten Papierbelegungen, mit den Cartonspitzen m und n; h und h'

1) Monatsberichte der Berliner Akademie, Januar 1870.

sind die miteinander verbundenen schrägen Metallkämme, $+e$ und $-e$ die zum Experimentiren dienenden Conductoren.

Um diese Maschine in Gang zu setzen, nähert man, bekanntlich der Papierbelegung $-b$ eine negativ elektrisirte Ebonitplatte, indem man die Scheibe x, y, z in der Richtung des Pfeiles rotirt. Es fragt sich, was sich dabei eigentlich ereigne.

Schon im Jahre 1856 hat Faraday[1]) eine nichtleitende Tafel elektroskopisch untersucht, welche zwischen einer elektrisirten Platte und einem Metallkamm aufgestellt wurde. Er ist dabei zum Schlusse gekommen, dafs wenn die Platte negativ elektrisch ist, die ihr nächste Oberfläche der Tafel keine Elektricität besitzt, die Fläche aber, welche dem Kamme am nächsten steht, positiv elektrisch ist. Hr. Riefs[2]) hat damals versucht, diesen Schlufs in Abrede zu stellen und ist bei der Meinung geblieben; es seyen die beiden Flächen der nichtleitenden Tafel positiv elektrisch. Sich auf diese Ansicht stützend, erklärt er die Wirkung der Holtz'schen Maschine in folgender Weise[3]).

»Es sey der Papierkuchen b negativ elektrisch gemacht; der ihm gegenüberstehende Metallkamm h erhält durch Influenz negative Elektricität, die aber sogleich verschwindet, weil jener mit dem diametralen Kamme (h') verbunden ist.«

»Die (rotirende) Glasscheibe vor dem Kamme wird auf beiden Flächen positiv elektrisch, und in der Richtung des Pfeiles rotirend, zu der Cartonspitze m des zweiten Kuchens geführt, den die Vorderfläche (d. h. die zur festen Scheibe gewendete Fläche) der Scheibe mit positiver Elektricität versieht, wonach der horizontale Kamm $+e$ die Elektricität der Hinterfläche aufnimmt. Der Papierkuchen a ist nun positiv elektrisch, er erregt in seinem Metallkamme (h') positive Elektricität, die wiederum verschwindet, und versieht beide Flächen der vor ihm befindlichen Glasscheibe mit ne-

1) Pogg. Ann. Bd. XCVII, S. 422.
2) Pogg. Ann. Bd. XCVIII, S. 436.
3) Berichte der Berliner Akademie, Januar 1870, S. 5.

gativer Elektricität, die zur weiteren Elektrisirung des Kuchens *b* und zur Verstärkung der Elektricität der Elektrode — *e* verwendet wird.«

Diese Auseinandersetzung stimmt mit der ganzen Wirklichkeit nicht überein. Der Theil der rotirenden Scheibe, welcher zwischen dem Kamm *h* und der Belegung — *b* befindlich ist, ladet sich mit positiver Elektricität *nicht auf beiden Flächen, sondern auf einer einzigen*, und zwar auf der Fläche, welche dem Kamme *h* gegenübersteht, und welche Hr. Riefs Hinterfläche nennt.

Um das zu beweisen, verfahre ich in folgender Weise.

Auf eine horizontale Welle (Fig. 10, Taf. VI) *AA'* setze ich eine kreisrunde rotirende Glasscheibe, und ihr parallel bringe ich eine halbkreisförmige Glasscheibe *B* an, die auf den Ebonitsäulen [1]) *Mm*, *Nn* befestigt, und mittelst der Mutterschraube *s* lothrecht gehalten wird. An der Säule *Tt* sind zwei Metallkämme *k*, *k'* befestigt, die von dieser Säule isolirt und mit den Spitzen zur rotirenden Scheibe gewendet sind. Dem Kamm *k* gegenüber ist eine Papierbelegung auf der hinteren Fläche der festen Scheibe *B* angebracht, und vor dem Kamme *k'*, hinter der rotirenden Scheibe, befindet sich der Kamm k^2, welcher mit seinen Spitzen ebenfalls zur rotirenden Scheibe gerichtet sind. Aufser diesen Kämmen giebt es noch zwei, k_3 vor der rotirenden Scheibe und k_4 hinter derselben, welche von einander isolirt an der Ebonitsäule *Mm* befestigt sind.

Der Kamm *k* und die ihm gegenüberstehende Papierbelegung dienen zur Ladung der rotirenden Scheibe. Die Kämme *k'*, k^2, k^3, k^4 dienen zur Prüfung des Zustandes dieser Scheibe. Es sey nämlich die Belegung negativ elektrisch gemacht und der Kamm *k* mit der Erde leitend verbunden. Die rotirende Scheibe wird bekanntlich dadurch elektrisch gemacht, und es fragt sich in welcher Weise. Nennen wir (nach der Bezeichnung von Riefs) Vorderfläche jene Oberfläche der rotirenden Scheibe, welche zur festen Scheibe *B*, Hinterfläche aber jene, die zum Kamme *k* gewendet ist. Bei

1) Ebonit, Hartgummi oder Kammmasse.

stetiger Rotirung der Scheibe in der Richtung des Pfeiles kommen jene Stellen derselben, welche sich vor dem Kamme k befanden, zuerst vor die Kämme k', k^2, und später vor die Kämme k^3, k^4. Unter Wirkung der Scheibe zerlegt sich auch die neutrale Elektricität dieser Kämme, und indem wir die Art und Spannung der Elektricität auf letztern untersuchen, können wir über die Vertheilung der Elektricität in der Scheibe selbst schliefsen.

Zuerst zeigt der Versuch, dafs sich positive Funken aus beiden Kämmen k', k^2 ziehen lassen, aus dem Kamm k' aber viel länger, als aus k^2. Daraus mufs man schliefsen, dafs entweder die Hinterfläche allein positiv elektrisch ist, oder dafs sie stärker elektrisch ist als die Vorderfläche, welche zum Kamme k^2 gewendet ist.

Dies Dilemma läfst sich auf folgende Weise sehr einfach lösen. Wären die beiden Flächen elektrisch, wie es Hr. Riefs meint, so müfsten wir, um die Scheibe bei stetiger Rotirung vollständig zu entladen, beide Kämme k', k^2 zur Erde ableiten. Wäre aber nur die Hinterfläche elektrisch, so würde es genügend seyn, den Kamm k' allein zur Erde abzuleiten, um die rotirende Scheibe vollständig zu entladen.

Der Versuch hat mir Folgendes gezeigt. Als ich k' isolirt und k^2 abgeleitet hatte, liefsen sich aus den Kämmen k_3, k_4 Funken in grofser Zahl ziehen. Isolirte ich aber den Kamm k_2 und leitete k_1 zur Erde ab, so konnte ich weder aus dem Kamm k_4 noch aus k_3 einen Funken ziehen. Die Scheibe kann also durch den Kamm k_1 vollständig entladen werden, während es bei dem Kamm k_2 nicht der Fall ist Die positive Elektricität hat also ihren Sitz nur auf der Hinterfläche der rotirenden Scheibe. Die Vorderfläche besitzt keine freie Elektricität und kann folglich weder Cartonspitzen noch irgend einen anderen Körper mit Elektricität versehen. Daraus folgt, dafs die Erörterung, welche Riefs hinsichtlich der Holtz'schen Maschine gegeben hat, nicht auf Thatsachen beruht. Wahrscheinlich hat sich Riefs auf die Versuche gestützt, welche er im Jahre 1854 ausge-

führt hatte. Diese Versuche aber waren der Art angestellt, dafs sie auch für einen so scharfsinnigen Gelehrten, wie es Faraday war, nicht überzeugend genug schienen, und dieser bei der Meinung blieb, dafs in einem dem oben beschriebenen ähnlichen Falle nur die Hinterfläche elektrisch wird. Wie die von Hrn. Bezold [1]) ausgeführten Versuche zeigen, ist das eben der Fall. Demgemäfs stimmt die Riefs'sche Erklärung der Wirkung der Holtz'schen Maschine nicht mit den Thatsachen überein. Da es aber meines Wissens keine andere Erörterung giebt, welche die Vertheilung der Elektricität in der Holtz'schen Maschine darstellte, so schlage ich die folgende vor.

Es stelle die Fig. 9 wieder eine schematische Abbildung dieser Maschine vor. Nennen wir nach Riefs die Oberfläche der drehbaren Scheibe $x\,y\,z$, welche gegen die feste Scheibe gewendet ist, — Vorderfläche, und die den Kämmen zugekehrte — Hinterfläche. Man nähere eine negativ elektrisirte Ebonitplatte der Belegung b. Die negative Elektricität der Platte wirkt auf alle in ihrer Umgebung befindlichen Körper, also auf die feste Scheibe $x'\,y'\,z'$, auf die drehbare Scheibe $x\,y\,z$, auf die zwischen diesen Scheiben befindliche Luftschicht, auch auf den schrägen Conductor $h\,h'$. In allen diesen Körpern zerlegt sich die neutrale Elektricität, am meisten aber in dem Conductor $h\,h'$, aus welchem $+E$ zu den Theilen der rotirenden Scheibe strömt, die vor der Belegung b befindlich ist, während $-E$ in entgegengesetzter Richtung auf die drehbare Scheibe übergeht. In dieser Weise ladet sich die den Kammspitzen zugekehrte Fläche, also die *Hinterfläche* der rotirenden Scheibe *positiv unter dem Kamme h*, *negativ unter dem Kamme h'*. Drehen wir nun die Scheibe in der Richtung des Pfeiles, so wirkt $+E$ auf die Cartonspitze m und $-E$ auf die Spitze n; aus der ersteren wird $-E'$ angezogen und auf die Fläche der rotirenden Scheibe abgelagert, die den Cartonspitzen zugekehrt ist, also auf der Vorderfläche. In der Belegung a bleibt $+E'$. In derselben Weise wird die Belegung b negativ geladen, und die

1) Pogg. Ann. 1871, No. 5.

derselben zugekehrte Fläche der rotirenden Scheibe positiv. Da aber die Cartonspitze schlechte Leiter und aufserdem auf der festen Scheibe isolirt sind, so ist die Menge E' sehr klein, so dafs sie im Vergleich mit der Menge E zu vernachlässigen ist. Bei weiterem Drehen der Scheibe kommen die elektrisirten Theile derselben an den horizontalen Kämmen g g' vorbei, von deren ersterer positive, letzterer negative Elektricität von der Hinterfläche der rotirenden Scheibe aufnimmt, wobei ein Theil dieser Elektricitäten durch die entgegengesetzten Elektricitäten gebunden bleibt, welche von den Cartonspitzen auf die Vorderfläche der rotirenden Scheibe übergegangen sind. Bei noch weiterem Drehen der Scheibe kommen ihre Theile, welche vorher unter dem Conductor g standen, zuerst unter dem Kamm h', wobei die Hinterfläche unter der Wirkung der Belegung a negativ elektrisirt wird, dann vor die Cartonspitze n, aus welcher positive Elektricität auf die Vorderfläche angezogen, und die Belegung b negativ geladen wird. Nach einer ganzen Umdrehung der Scheibe werden also beide Belegungen elektrisch, und in Folge defs wirkt die Maschine in so eben beschriebener Weise.

Obgleich die Holtz'sche Maschine durch ihre merkwürdige Wirkung allbekannt geworden ist, so ist es doch nicht weniger bekannt, dafs sie ihren Dienst manchmal versagt. Das kommt von der Eigenschaft und Lage der Cartonspitzen. In der That ist die Ladung der Papierbelegungen die wesentlichste Bedingung für ihre Wirkung, diese Ladung aber kommt von der rotirenden Scheibe zu den Cartonspitzen. Wie oben gesagt, wird die rotirende Scheibe nur auf ihrer Hinterfläche elektrisirt, die Cartonspitzen aber sind vor der Vorderfläche angebracht, so dafs letztere von der elektrisirten Fläche durch die ganze Dicke der rotirenden Scheibe getrennt sind. Dadurch wird die Wirkung der rotirenden Scheibe geschwächt, und das desto mehr, je dicker die rotirende Scheibe ist. Aufserdem sind die Cartonspitzen und Papierbelegungen schlechte Leiter, und das bewirkt, dafs bei feuchtem Wetter, wenn die Ober-

fläche der festen Scheibe mit condensirtem Dampf bedeckt ist, sich die Elektricität an derselben verbreitet, statt in den Belegungen zu bleiben. Um diese Uebelstände zu beseitigen, ersetze ich die Cartonspitzen und Papierstreifen durch Metallkämme, deren zwei der rotirenden und zwei andern der festen Scheibe mit ihren Spitzen zugekehrt sind. In dieser Gestalt hat die Maschine aufser gröfserer Empfindlichkeit für eine Ebonitplatte noch den Vorzug, dafs man die Spannung an ihren Elektroden, bis zu einer bestimmten Gränze, beliebig steigern kann, in Folge dessen diese Maschine zur Ladung der Belegungen einer anderen Elektromaschine besonders geeignet ist. Daher vereinige ich auf einer Welle zwei Paar Scheiben, deren ersteres zur Erzeugung grofser Spannung, und das andere zur Erzeugung grofser Elektricitätsmenge dient.

Im Ganzen hat meine Maschine folgende Einrichtung.

Auf einem horizontalen Holzrahmen $ABCD$ (Fig. 11, Taf. VI) sind zwei hölzerne Säulen EE', FF' senkrecht befestigt. In der Mitte dieser Säulen sind zwei Stahlspitzen p, q eingeschraubt, welche eine an den Enden mit Stahlhülsen versehene Holzwelle tragen. Zwei Rollen QQ, mit den sie umlaufenden Guttaperchaschnüren, dienen zum raschen Drehen der Welle, und der auf die letztere gesetzten Glasscheiben. (18 Zoll Durchmesser). Zwischen diesen Scheiben ganz nahe an denselben sind Glasplatten senkrecht gestellt, welche ihre feste Stellung erhalten, mit Hülfe der vier verschiebbaren Ebonitsäulen MN, $M'N'$, KL, $K'L'$ und der vier mit Rinnen versehenen Mutterschrauben m, k, m', k', welche auf zwei Glasröhren EF, $E'F'$ angebracht sind. Zur festeren Stellung der Säulen EE', FF', dient noch ein Messingdraht, der innerhalb der Röhre EF geht und mit Hülfe der an seinen Enden befindlichen Mutterschrauben die Holzsäulen fest an die Enden der Röhre drückt. Die Glasplatten a, a' (Fig. 12) sind in die rinnförmigen Ausschnitte der Säulen MN, $M'N'$ eingeschoben, die Platten b, b' (Fig. 13) in die Ausschnitte der Säulen KL, $K'L'$.

Nenne ich den Theil der Maschine, welcher zur Seite CA

gewendet ist, *den Vordertheil*, so stellt (Fig. 14, Taf. IV) diesen Vordertheil einzeln dar. Man sieht auf demselben die kreisrunde rotirende Scheibe, hinter dieser, oberhalb und unterhalb der Welle, sind die an der Fig. 12 einzeln dargestellten festen Sectoren, zwischen welchen ein freier Raum von ungefähr zwei Zoll Breite bleibt. Diesem Raum gegenüber, mit den Spitzen zu der rotirenden Scheibe gekehrt, sind zwei horizontale Kämme 1, 6, die an die Säulen MN, $M'N'$ mit den Metallkugeln c, c' angeschraubt sind. Von diesen Kämmen gehen hinter die festen Sectoren zwei Drähte, die an ihren Enden zwei senkrechte Kämme 2, 5 tragen. Diesen Kämmen gegenüber vor der rotirenden Scheibe sind zwei senkrechte Kämme 3, 4 an den Säulen EE' befestigt. Von dieser Säule sind die Kamme 3, 4 isolirt und mit einander metallisch verbunden. $s's\,tt'$ ist ein Auslader.

Der Vordertheil (Fig. 14) bildet an sich schon eine Elektromaschine, die zur Erzeugung grofser elektrischer Spannung dienen kann. Die Wirkung geht in folgender Weise vor sich. Man bringe eine elektrisirte Ebonitplatte in den freien Raum zwischen den halbkreisrunden festen Sectoren, hinter der rotirenden Scheibe. — e der Platte zieht $+E$ aus dem Conductor 1 zu sich an; da aber zwischen der Platte und dem Kamm 1 sich die rotirende Scheibe befindet, so geht $+E$ aus den Kammspitzen auf die vor diesen Spitzen befindliche Oberfläche der rotirenden Scheibe. $-E$ wird aus dem Kamm 1 zum Kamm 2 abgestofsen; da aber vor diesem sich der Kamm 3 befindet, so wird aus dem letzteren $-E'$ zum Kamm 4 abgestofsen, $+E'$ aber geht aus dem Kamm 3 auf die Oberfläche der rotirenden Scheibe. Drehen wir die letztere in der Richtung des Pfeiles, so kommen jene Theile derselben, welche vorher unter den Kammspitzen 3 positiv elektrisirt wurden, unter den Kamm 6, aus dessen Spitzen negative Elektricität angezogen, positive zum Kamm 5 abgestofsen wird. Nach einer halben Umdrehung bekommen also die Kämme 2, 5 respective negative und positive Elektricitäten, unter Wirkung deren die neutrale Elektricität der Kämme 3, 4 zerlegt wird, und ver-

mittelst der rotirenden Scheibe $+E$ auf den Conductor 6, 5, $-E$ auf den Conductor 1, 2 übergeführt wird. Bei weiterem Drehen wächst die Spannung auf demselben, bis der Zuwachs den Verlüsten gleich wird. Bei constanter Wirkung der Maschine ist der zwischen den Kämmen 4, 1 befindliche Theil der rotirenden Scheibe negativ geladen, der zwischen 5 und 6 befindliche positiv. Von dem Kamme 2 verbreitet sich die negative Elektricität über den ganzen Sector *Nm*, und ebenso positive Elektricität über den Sector unter der Welle.

Will man die erzeugte Elektricität benutzen, z. B. zur Ladung Leydener Flaschen, so braucht man nur die Stäbe tt', ss' des Ausladers bis zur Berührung mit den Kämmen 1, 6 zu schieben; dann beobachtet man zwischen den Polen des Ausladers entweder Funken, oder Büschel und Glimmlicht. Will man aber sehr grofse Mengen Elektricität haben so benutzt man den Hintertheil meiner Maschine, der in folgender Weise eingerichtet ist.

In die rinnförmigen Ausschnitte der Ebonitsäulen *K*, *L*, *K'*, *L'*, (Fig. 11, Taf. VI) sind die Scheiben *b*, *b'* (Fig. 13) eingeschoben, welche durch die Mutterschrauben *k k'* senkrecht gehalten werden. Hinter diesen Scheiben, ihnen parallel, ist auf die Welle *p q* eine runde drehbare Scheibe gesetzt. Auf jener Oberfläche der Scheiben *b b'*, welche zur Säule *E E'* gewendet ist, sind zwölf Papierbelegungnn in radialer Richtung angebracht, die mit einander metallisch verbunden sind, die erste mit der dritten, fünften usw., die zweite mit der vierten, sechsten usw. Vor der rotirenden Scheibe befindet sich der Stern (Fig. 15) der aus einem Ebonitring besteht mit zwölf in denselben eingeschraubten Metallkämmen, deren Spitzen vor der rotirenden Scheibe den Papierbelegungen gegenüberstehen. Diese Kämme sind mit einander auch metallisch verbunden, der erste mit dem dritten, fünften usw., der zweite mit dem vierten, sechsten usw. Der Stern (Fig. 15) besteht aus zwei Hälften und erhält seine senkrechte Stellung mit Hülfe der vier Ansatzstücke *u*, *u'*,

v, v', die sich auf die Mutterschrauben k, k' und die Stäbchen y, x (Fig. 11) stützen.

Bringe ich die erste Belegung mit der Kugel c (Fig. 14, Taf. VI) in metallische Verbindung, so werden dadurch alle ungeraden Papierbelegungen negativ elektrisch. In derselben Weise kann ich alle geraden Belegungen positiv elektrisch machen, indem ich die Belegung 2 (Fig. 16) mit der Kugel c' (Fig. 11) metallisch verbinde. Da aber die Kammspitzen des Sternes (Fig. 15) diesen Belegungen gegenüberstehen, so zerlegt sich in letzteren die neutrale Elektricität, und wenn ich einen der ungeraden Kämme mit einem der geraden metallisch verbinde, so bekomme ich bei dem Drehen der Maschine einen constanten Strom.

Die ganze Maschine ist auf der Fig. 16 dargestellt. Sie ist sehr geeignet, um die Identität der statischen Elektricität mit der dynamischen in den Vorlesungen darzustellen, denn alle galvanischen Erscheinungen, welche besondere Kunstgriffe erfordern, um mit statischer Elektricität hervorgebracht zu werden, wie Wasserzerlegung, gehen mit Hülfe meiner Maschine sehr leicht vor sich.

Um die Ablenkung der Magnetnadel hervorzubringen, braucht man keine empfindliche Galvanometer mit astatisirten Nadeln; eine gewöhnliche Siemens'sche Bussole, deren Nadel auf einer Stahlspitze schwebt, wird schon abgelenkt, wenn man die Enden des Drahtes mit zwei Kämmen des Sternes verbindet. Astatisirte Galvanometer werden um vierzig und mehre Grade abgelenkt. Die Stromstärke ist dabei sehr constant, wenn man nur die Maschine regelmäfsig rotirt. Die Menge der in einer bestimmten Zeit zerlegten Elektricität ist der Zahl der Umdrehungen direct proportional.

Leitet man den Strom durch eine oder viele Geifsler'sche Röhren, so bekommt man ohne Anwendung der Leydener Flaschen oder Conductoren ein Leuchten, das auch am Tage leicht zu bemerken ist. Um Wasser zu zerlegen und die sich dabei entwickelnde Gasmenge zu messen, wende ich folgenden Apparat an.

Ein Gläschen *D* (Fig. 17, Taf. VI) hat einen Holzdeckel *ee'*, durch den eine Glasröhre *abc* geht, in die zwei Platindrähte *bd*, *bd'* eingeschmolzen sind. Diese Drähte sind an zwei metallische Ansatzstücke *d*, *d'* mit Klemmschrauben befestigt, die Ansatzstücke sind vom Deckel durch Ebonitstäbchen isolirt. Fig. 17 stellt den Apparat in natürlicher Gröfse vor. Leitet man durch die Platindrähte und das in der Röhre *abc* befindliche Wasser den Strom, so bemerkt man eine ununterbrochene Reihe von Gasbläschen, welche sich im oberen Ende der Röhre sammeln. In einem Versuche habe ich mit meiner Maschine während fünf Minuten 15 Kubikmillimeter Knallgas erhalten.

Man könnte denken, dafs der Unterschied zwischen der oben beschriebenen Maschine und der Holtz'schen nur darin bestehe, dafs ich auf die feste Scheibe 12 Papierbelegungen angebracht hatte, statt 2 oder 4, wie es bei Holtz'schen Maschinen vorkommt. Der Unterschied aber liegt tiefer. Statt Cartonspitzen und der mit ihnen verbundenen Papierbelegungen nehme ich vier Metallkämme, deren zwei sich vor der elektrisirten Fläche der rotirenden Scheibe befinden. Dadurch bekommt die Maschine zweierlei Vortheile: 1) wird sie empfindlicher für die Ebonitplatte, 2) die Spannung an den Conductoren 2, 5 (Fig. 14), welche mit den Papierbelegungen 1, 2, 3... des hinteren Scheibenpaares (Fig. 16) metallisch verbunden sind, wächst nur so lange, bis die Elektricität von einer Belegung in die andere überzugehen anfängt. Wollten wir aber versuchen, die Papierbelegungen des hinteren Scheibenpaares mit einer Holtz'schen Maschine zu elektrisiren, so würde die Elektricität von einer Belegung in die andere übergehen, in Form von Büscheln oder Funken, da die Spannung auf den Conductoren der Holtz'schen Maschine bis eine gewisse Gränze unbestimmt wächst. Da aber die Papierbelegungen (Fig. 16) mit einander metallisch verbunden sind, so würden sie sich alle entladen bei jedem Funken, der von geraden zu ungeraden Belegungen überspringt. Die Ladung dieser Belegungen

würde nicht constant seyn, wie auch die Menge der von den Kämmen (Fig. 15, Taf. VI) fliefsenden Elektricität.

Ungeachtet der scheinbaren Verwickelung, läfst sich meine Maschine sehr rasch zusammensetzen. Ich setze zuerst die rotirenden Scheiben auf die Welle, dann bringe ich dieselben auf ihre Stelle, schraube die Säulen $M'N'$ mit ihrem Conductor und die Säule $K'L'$ an den Rahmen, setze in die Rinne der Säulen $M'N'$ die Scheiben aa', schraube die Säule MN mit ihrem Conductor an den Rahmen und verbinde die Conductoren 3, 4 durch einen isolirten Draht miteinander. Der Vordertheil ist dann fertig, und man kann mit ihm Elektricität von grofser Spannung erzeugen. Um grofse Mengen zu bekommen, benutzt man den Hintertheil der Maschine. Ich setze denselben in folgender Weise zusammen: ich stelle die Scheiben (Fig. 13) vor die hintere rotirende Scheibe in die Rinne der Säulen $K'L'$, schraube die Säule KL an ihre Stelle, setze den Stern (Fig. 15) hinter die rotirende Scheibe und verbinde in oben beschriebener Weise untereinander die Kämme des Sterns und die Papierbelegungen. Dann verbinde ich eine der geraden Belegungen mit der Kugel c (Fig. 14) und eine der ungeraden mit c'. Zur Verbindung benutze ich einen, mit Guttapercha umwickelten, Kupferdraht.

VI. *Ueber die Abschwächung der chemischen Kraft des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds bei der Reduction des Eisenoxyduloxyds durch Beimengung fremder Gase;*

von W. Müller in Perleberg.

In den Sitzungsberichten der Pariser Akademie der Wissenschaften vom 23. Mai, 6. Juni und 4. Juli 1870[1]) finden sich drei Abhandlungen von Hrn. Sainte-Claire Deville, welche die Einwirkung eines Gemenges von Wasserdampf und Wasserstoff auf metallisches Eisen und auf Eisenoxyd behandeln, und in deren letzter als Resultat mitgetheilt wird.

1. *Que l'accroissement de la tension de l'hydrogène formé au contact du fer et de la vapeur est un phénomène continu, quand on fait varier d'une manière progressive la tension de la vapeur d'eau sans faire varier la température du fer.*

2. *Que la tension de l'hydrogène correspondant à une tension invariable de la vapeur d'eau décroît d'une manière continue, quand la température augmente progressivement.*

3. *Que ces mêmes lois s'observent dans le phénomène inverse de la reduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène.*

Hr. Deville hebt besonders hervor, dafs ihm nichts bekannt sey, was in der von ihm eingeschlagenen Richtung veröffentlicht, mit Ausnahme der Untersuchungen von Debray[2]), in welchen gegen metallisches Eisen unwirksame Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf gefunden, gegen oxydirtes Eisen unwirksame nicht beobachtet sind.

Unter diesen Umständen sieht sich der Verfasser veranlafst, darauf hinzuweisen, dafs er in den Jahren 1867 und 1868 in Pogg. Ann. zwei Abhandlungen publicirte[3]), die

1) *Compt. rend. T. LXX, p.* 1105, *T. LXX, p.* 1201, *T. LXXI, p.* 30.
2) *Compt. rend. T. XLV, p.* 1018.
3) Pogg. Ann. Bd. 129, S. 459. Pogg. Ann. Bd. 133, S. 236.

denselben Gegenstand behandeln. In der ersten dieser Mittheilungen ist eine grofse Zahl von Versuchen angeführt, bei denen Wasserstoff und Wasserdampf erhitzt wurden mit metallischem Eisen, und Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd, welches letztere theils in Form von Hammerschlag, theils als Magneteisenstein angewandt war. Bald waren die für die Versuche benutzten Glasröhren an beiden Enden zugeschmolzen, bald an einer Seite durch eine Flüssigkeit abgesperrt. So lange nun die Temperatur nicht geändert wurde, ergab sich in allen Fällen und ganz evident bei Anwendung gleich grofser zugeschmolzener Glasröhren ein constanter Rest von Wsserstoff. Daraus war denn der Schlufs gezogen, dafs für ein Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd »*bei einer bestimmten Temperatur und bei einer bestimmten Mischung Wasserdampf und Wasserstoffgas in ihren Wirkungen sich gegenseitig aufheben*«.

Dieses Resultat ist aber die Grundlage der von Hrn. Deville unter 1 und 3 ausgesprochenen Folgerungen, nur sind dieselben auf eine gröfsere Anzahl verschiedenartiger Fälle gestützt.

Nachdem ich im Laufe der Untersuchung die Ansicht gewonnen hatte, dafs der Grund der in Rede stehenden Erscheinung in der Behinderung des Wasserstoffs anzunehmen sey, habe ich nun weiter versucht, die Ursache für jene Behinderung näher kennen zu lernen. Zu diesem Zweck sind neue Versuche in beträchtlicher Zahl angestellt, und ich will dieselben im Folgenden mit dem aus ihnen abgeleiteten Resultate wiedergeben. Der leichteren Uebersicht wegen seyen gleichzeitig frühere Angaben kurz erwähnt, und nachdem die Ausdehnung der Erscheinung besprochen, der Grund derselben näher erörtert.

Die Verbreitung der Erscheinung.

In den oben erwähnten Untersuchungen war festgestellt, dafs durch Erhitzen von metallischem Eisen, sowie der Oxyduloxyde desselben, Magneteisenstein und Hammerschlag, in Gegenwart von Wasserstoff und Wasserdampf nach ei-

niger Zeit [1]) ein constantes Verhältnifs der beiden Gase hervorgerufen wird, vorausgesetzt, dafs die Temperatur und die Länge der angewandten Glasröhren dieselbe ist. Dem Grund dieser Erscheinung weiter nachforschend, habe ich in mannigfaltig abgeänderten Versuchen das Verhalten der drei Stoffe an sich, des Wasserstoffs, des Wasserdampfs und der Oxyde des Eisens studirt.

Wasserstoff mit feuchtem Stickstoff vermengt wurde mit Hammerschlag und — (durch Versehen steht an der betreffenden Stelle Eisenglanz) — mit Magneteisenstein erhitzt. In beiden Fällen blieb ein constanter Rest an Wasserstoff.

Einzelne Beobachtungen an Gemengen von Wasserstoff und feuchtem Stickstoff oder feuchtem Sauerstoff hatten eine höhere Reductionstemperatur für Kupferoxyd ergeben als wenn feuchter Wasserstoff für sich mit dem Oxyde erhitzt wird. Eine Wiederholung der Versuche ergab bald dasselbe, bald ein abweichendes Resultat; die Ursache dieser Verschiedenheit ist noch nicht erkannt, vielleicht ist der aus Zink und Schwefelsäure sich entwickelnde Wasserstoff, nachdem die Lösung eine bestimmte Menge an Zinkvitriol aufgenommen hat, im Vergleich mit dem zuerst abgeschiedenen weniger leicht zu oxydiren; nach Lage der Umstände jedoch war die Ansicht, dafs feuchter Stickstoff oder Sauerstoff die Reductions-Temperatur des Kupferoxyds erhöhen, nicht aufrecht zu erhalten.

In dem Gemenge aus feuchtem Stickstoff und Wasserstoff wirkt neben dem Stickstoff noch Wasserdampf auf den Wasserstoff ein, und es war daher festzustellen, ob auch Stickstoff allein den letzteren behindern würde. Zu dem Ende wurde in einer beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre, in welche Chlorcalciumstückchen eingeschlossen waren, ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff mit Hammer-

1) Die von mir beobachtete auffallende Erscheinung, dafs bei einer Temperatur von 300° erst nach mehrstündigem Erhitzen von Eisen und Wasserdampf ein stabiler Zustand eintritt, ist durch die Angaben des Hrn. Deville in seinem zweiten *Mémoire* bestätigt.

schlag 15 Stunden lang über einem Drahtnetze mit einer einfachen Spirituslampe erhitzt. In den letzten 7 Stunden war an den Wandungen der Röhre kein Wasser mehr zu bemerken, und doch zeigte das zurückgebliebene Gas beim Erhitzen mit Kupferoxyd einen freilich ganz geringen Rest an Wasserstoff. Um den Vorgang genauer verfolgen zu können, wurde in einer rechtwinklig gebogenen, an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhre, deren offenes Ende durch Quecksilber abgesperrt war, ein bestimmtes Gemenge beider Gase wie vorher erhitzt, während in der Röhre auf dem Quecksilber schwimmende Chlorcalciumstückchen das Wasser entfernten. Anfangs verringerte sich das Volumen der Gase erheblich, doch bald wurden diese Veränderungen geringer, und erst nach stundenlangem Erhitzen eben merklich. Nachdem der Versuch in dieser Weise mit Unterbrechungen 46 Stunden lang fortgesetzt war, wurde in ferneren 8 Stunden eine Einwirkung nicht mehr bemerkt und das rückständige Gas untersucht. Auf $15\frac{2}{3}$ CC. angewandten Stickstoffs blieb ein Rest von 16 CC., der beim Glühen mit Kupferoxyd noch eine Spur von Wasserstoff ergab. Vergleicht man mit dieser Beobachtung die aufserordentlich kurze Zeit, welche genügt, um einem Gemenge aus Stickstoff und Wasserstoff durch Kupferoxyd auch den letzten Rest an Wasserstoff zu entziehen, so wird man davon absehen, das Zurückbleiben von Wasserstoff im ersteren Falle durch Diffusionsstreben zu erklären. Da ferner die tagelange Berührung der Chlorcalciumstückchen mit dem Gasgemenge das Wassergas vollständig entfernen mufste, so bleibt nur übrig anzunehmen, dafs der Stickstoff die Reductionskraft des Wasserstoffs abschwächt. Diese Ansicht wird noch bestärkt, wenn man einen später zu beschreibenden Versuch in Vergleich zieht, bei welchem aus einem mit blofsem Wasserstoff erfüllten und durch Chlorcalciumstückchen getrockneten Raume alles Wasserstoff nach einigen Stunden durch Hammerschlag fortgenommen war, namentlich aber sprechen zu Gunsten derselben noch die beiden folgenden Vergleichungsversuche, bei denen die Tem-

peratur in der Weise des Hrn. Deville constant erhalten wurde.

Zuerst wurde aus einer rechtwinklig gebogenen, an der einen Seite zugeschmolzenen Glasröhre, in welcher sich Hammerschlag und ein durch Wasser abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft befand, der Sauerstoff des letzteren durch eine Phosphorkugel bei gewöhnlicher Temperatur fortgenommen und nachher $\frac{3}{4}$ vom Volumen des Stickstoffs an Wasserstoff zugegeben, so dafs die Röhre ganz angefüllt war. Hierauf wurde das offene Ende derselben in Quecksilber gebracht und der Inhalt durch Chlorcalciumstückchen, denen wegen etwa vorhandener phosphoriger Säure ein Stück geschmolzenes Kali beigegeben war, 5 Tage lang getrocknet. Der den Hammerschlag einschliefsende Theil der Röhre war während des ganzen Versuches den Dämpfen von siedendem Schwefel ausgesetzt, so dafs seine Temperatur bis genau 440° stieg. Der Druck schwankte wenig um den einer Quecksilbersäule von 760mm. Von Zeit zu Zeit wurde der Stand des Quecksilbers im Inneren der Glasröhre notirt und dabei folgende Zahlen erhalten.

Zeit der Einwirkung.	Verschwundener Wasserstoff nach Millim. der Glasröhre gemessen.
1. bis 3. Stunde	12mm, in einer Stunde 4mm
3. » 8. »	25mm » » » 5mm
8. » 11½ »	14mm » » » 4mm
11½ » 14 »	8mm » » » 1mm
14 » 19½ »	6mm » » » 1mm
19½ » 23½ »	4mm » » » 1mm
53½ » 26½ »	0.

Jetzt wurde von neuem reiner Wasserstoff zugesetzt, darauf der Hammerschlag auf die Temperatur von 440° gebracht, und nun in derselben Weise wie vorher beobachtet und gefunden.

1. bis 5. Stunde	14mm, in einer Stunde 3mm
5. » 7. »	5mm, » » » 2½mm
7. » 9. »	3mm, » » » 1½mm
9. » 13. »	2mm, » » » ½mm
13. » 17. »	2mm, » » » ½mm
17. » 28. »	0.

Nachdem so mit Bestimmtheit der Versuch als beendigt angesehen werden konnte, wurde zunächst constatirt, dafs der Rückstand an Gas in der Glasröhre genau derselbe war, wie vor der zweiten Zugabe an Wasserstoff und dann dieser Rückstand mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd erhitzt. Es verschwand $\frac{1}{29}$ vom Volumen des Gases, so dafs ebenso wie früher ein nicht oxydirbarer Rest an Wasserstoff angezeigt war. Der Vorsicht halber wurde dieser Versuch noch mit der Abänderung wiederholt, dafs Stickstoff in einem anderen Gefäfse aus Luft und Phosphor bei Rothglühhitze dargestellt, nachher in die Versuchsröhre gebracht war. Das Quecksilber stieg den früheren Beobachtungen entsprechend in $2\frac{1}{4}$ Stunden 8^{mm}, obgleich das Gas nach der Reaction noch mehr als ein Viertel an Wasserstoff enthielt.

Bei dem parallelen Versuche wurde eine rechtwinklig gebogene Glasröhre benutzt, deren offener durch Quecksilber abgesperrter Schenkel länger war, als die Quecksilbersäule des Barometers. Die ganze Röhre war mit Wasserstoff gefüllt, in dem geschlossenen Schenkel lag Hammerschlag, und in dem anderen schwammen auf dem Quecksilber einige Stückchen Chlorcalcium. So ergaben sich bei einer Temperatur des Hammerschlags von 440° folgende Veränderungen im Stande des Quecksilbers.

Zeit der Einwirkung	Höhe der inneren Quecksilbersäule	In 1 Stunde gestiegen	Die vorhergehenden Zahlen auf 760^{mm} Druck reducirt
1. Stunde	23^{mm}	59^{mm}	55^{mm}
1. bis $1\frac{3}{4}$	70^{mm}	52^{mm}	45^{mm}
$1\frac{3}{4}$ » $2\frac{1}{4}$	115^{mm}	28^{mm}	25^{mm}
$2\frac{1}{4}$ » $2\frac{3}{4}$	129^{mm}	60^{mm}	45^{mm}
$2\frac{3}{4}$ » $4\frac{3}{4}$	250^{mm}	88^{mm}	49^{mm}
$4\frac{3}{4}$ » $6\frac{1}{2}$	410^{mm}	70^{mm}	30^{mm}
$6\frac{1}{2}$ » $7\frac{1}{2}$	480^{mm}	55^{mm}	18^{mm}
$7\frac{1}{2}$ » $8\frac{1}{2}$	535^{mm}	80^{mm}	19^{mm}
$8\frac{1}{2}$ » $9\frac{1}{2}$	615^{mm}	80^{mm}	11^{mm}
$9\frac{1}{2}$ » $10\frac{1}{2}$	705^{mm}	60^{mm}	3^{mm}
$10\frac{1}{2}$ » 11.	735^{mm}		
11. » $12\frac{1}{4}$	751^{mm}		
$12\frac{1}{4}$ » $13\frac{1}{2}$	751^{mm}.		

Die Quecksilbersäule stieg beim Erkalten der Röhre um einen geringen Betrag und war nachher 12^{mm} niedriger als die des Barometers. Es war also noch ein kleiner Rest an Gas vorhanden, er betrug $\frac{2}{3}$ CC. bei 43 CC. Inhalt der ganzen Röhre, er blieb beim Erhitzen mit Kupferoxyd unverändert, und war demnach als Stickstoff anzusehen,

In beiden Versuchen sind die zeitweisen Unterbrechungen derselben als nicht wesentlich einflufsreich nicht angeführt. Weil die Menge des Wasserdampfs in der Atmosphäre des Hammerschlags nicht zu jeder Zeit gleich war, indem namentlich im Anfang des Versuches durch Verdichtung desselben in der Nähe des Oxyds mehr davon vorhanden war, so kann die Ungleichmäfsigkeit im Verschwinden des Wasserstoffs nicht auffallen. Dieselbe ist indessen nicht so grofs, um nicht mit Bestimmtheit erkennen zu lassen, dafs erstens mit der Zunahme des Stickstoffs im Gemenge desselben mit Wasserstoff die Oxydation des letzteren erschwert ist, und dafs zweitens die Oxydation des reinen Wasserstoffs ungleich lebhafter erfolgt als die des mit Stickstoff beladenen. Die Schwierigkeit der Diffusion und so die Entfernung des Wasserdampfs war im zweiten Versuche nach der Form des Apparats eine gröfsere, indem hier die Glasröhre bei 95 Centim. Länge, 9 Mm. Weite hatte, während im ersteren Falle die Dimensionen 45 Cent. und 11 Mm. betrugen. Trotzdem steigt in der weiteren Röhre des Quecksilbers im Laufe einer Stunde im Maximum um 5^{mm}, während der Minimalbetrag des Steigens in der engeren Röhre in derselben Zeit zu 28^{mm} sich ergiebt. Stickstoff erschwert also die Oxydation des Wasserstoffs, und zwar wächst nach der vorletzten Versuchsreihe die Schwierigkeit der Oxydation mit der Menge des Stickstoffs. Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure ergaben bei der leichten Zersetzbarkeit der letzteren keine übereinstimmenden Resultate.

Dagegen erwies sich der elementare Quecksilberdampf, der gleichzeitig wegen seines hohen spezifischen Gewichtes eine Aufklärung über die Frage, ob hier eine mechanische

Anziehung vorliegt, erwarten liefs, für den in Rede stehenden Versuch durchaus geeignet. In einer etwas gebogenen und beiderseits zugeschmolzenen Glasröhre befand neben Wasserstoff sich an der einen Seite Chlorcalcium und an der andern schräg nach oben gehaltenen Hammerschlag und Quecksilber. Indem die letztere erhitzt wurde, verdampfte das Quecksilber, verdichtete sich weiter oben und flofs dann zurück, so dafs ein fortwährender Regen von Quecksilbertröpfchen auf die obere Glaswandung oberhalb des die Röhre umhüllenden Drahtnetzes aufschlug. Es wurde 7 Stunden lang wie gewöhnlich mit einer einfachen Spirituslampe erhitzt, und nachher bei einem Röhreninhalt von 28 CC. nur ein geringer Rückstand an Gas gefunden, der beim Glühen mit Luft keine Spur von Wasserstoff erkennen liefs.

Als bei einem folgenden Versuche in demselben Sandbade zwei rechtwinklig gebogene Gtasröhren erhitzt wurden, in deren einer Hammerschlag mit Wasserstoff und Quecksilberdampf, in der anderen mit Wasserstoff allein in Berührung stand, zeigte sich bei beiden gleichzeitig die beginnende Einwirkung.

Hammerschlag mit vielem Quecksilberdampf in Berührung und der Temperatur des siedenden Schwefels ausgesetzt, oxydirte den Wasserstoff sehr lebhaft, das absperrende Quecksilber stieg in einer Stunde 25 und 30^{mm}, nahezu ebenso schnell, als bei Anwendung unvermengten Wasserstoffs, obgleich das Verdampfen des immer wieder dem Hammerschlag zufliefsenden Quecksilbers viele Wärme fortnahm. Quecksilberdampf übt also auf reducirenden Wasserstoff durchaus keinen hinderlichen Einflufs aus.

Um die Veränderung, welche der Wasserstoff durch andere Gase erfährt, zu beurtheilen, erschien es wichtig, sein Verhalten zu Eisenoxyduloxyd zu beobachten, wenn er frei von jeder Beimengung in Anwendung gebracht wurde. Schon in der ersten Abhandlung sind dahingehende Versuche mitgetheilt, welche zu dem Ergebnifs führten, dafs Hammerschlag aus einer mit Wasser aufsaugendem Chlor-

calcium versehenen, zugeschmolzenen Glasröhre in kurzer Zeit allen Wasserstoff bis auf einen kleinen Rest entfernt. Obwohl der Einfluſs auf diese Weise schlagend dargethan war, so galt es doch noch festzustellen, ob bei Abwesenheit von Wasserdampf der Wasserstoff vollständig aus einem abgeschlossenen Raume fortgenommen werden könnte. Zu dem Ende wurde der vorhergehend erwähnte Versuch zweimal mit der Abweichung wiederholt, daſs im ersten Falle 18, im zweiten 15 Stunden lang erhitzt wird. Jedesmal blieb ein kleiner Rest — zuerst von $\frac{1}{2}$ CC. bei 37 CC. Röhreninhalt, — doch war in den Rückständen weder durch Glühen mit Luft, noch mit Kupferoxyd eine Spur Wasserstoff nachzuweisen. Genau zu demselben Resultate hatte der oben beschriebene Versuch, bei welchem in einer durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre Wasserstoff mit Hammerschlag in Gegenwart von Chlorcalciumstückchen erhitzt wurde, geführt, indem das Quecksilber nahezu zur Barometerhöhe anstieg. Für Hammerschlag ist demnach bei der angewandten Temperatur die Verdünnung des Wasserstoffs kein Hinderniſs, um denselben gänzlich aus einem abgeschlossenen Raume aufzunehmen. Die Annahme des Hr. Deville, daſs die Tension des Wasserstoffs ein wesentlicher Factor für die in Rede stehende Erscheinung ist, hat nach dem beobachteten Fortgange der Oxydation des Wasserstoffs bis zu dessen völligem Verschwinden wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Nimmt doch die absolute Menge des oxydirten Wasserstoffs erst erheblich ab, nachdem der Druck auf $\frac{1}{7}$ des Atmosphärendrucks gefallen ist. Diese Abnahme aber könnte man darauf zurückführen, daſs das Chlorcalcium aus dem gröſseren Raume den hinderlichen Wasserstoff verhältniſsmäſsig weniger schnell fortnimmt.

Zur weiteren Erforschnung der Wirkung des Wasserdampfs wurde sein Verhalten gegen Kohlenoxydgas geprüft.

Nach Despretz[1]) zeigen Kohlensäure und Kohlenoxyd mit Eisen erhitzt eine ähnliche Einwirkung wie Wasserdampf und Wasserstoff. Um nun zunächst einen Anhalt

1) *Ann. de chim. et de phys. t.* 43, *p.* 422.

zu gewinnen für die Zersetzbarkeit des Hammerschlags durch ein Gemenge beider Gase, wurde in einer durch Quecksilber abgesperrten Glasröhre beim Druck einer Atmosphäre Kohlenoxyd mit Hammerschlag über der Spirituslampe erhitzt und alles vorhandene Wasser durch auf dem Quecksilber schwimmendes Chlorcalcium entfernt. Nach $33\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen wurde das gebildete Gas untersucht und in 37 CC. desselben 22 CC. Kohlensäure und 15 CC. Kohlenoxyd gefunden, ein beträchtlicher Theil des letzteren wird demnach durch die Anwesenheit der Kohlensäure der Oxydation des Hammerschlags entzogen. Jetzt wurde Hammerschlag und Kohlenoxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche aufserdem ein Stückchen Kali und überschüssiges Wasser enthielt, der gewöhnlich angewandten Temperatur ausgesetzt. Das Kali entfernte so die gebildete Kohlensäure und das Kohlenoxydgas kam durch Wasserdampf verdünnt mit dem Oxyduloxyd in Berührung. Als die Glasröhre unter Quecksilber aufgebrochen wurde, ergaben sich bei 21 CC. Inhalt; $3\frac{1}{4}$ CG. Rest. Auch bei fünf anderen Versuchen, in welchen bis 17 Stunden erhitzt wurde, blieb ein ähnlicher Rückstand, der dem bei Anwendung von Wasserstoff beobachteten ziemlich gleich war. Als jedoch die Rückstände im Eudiometer analysirt wurden, fand sich, dafs dieselben nicht aus reinem Kohlenoxydgas bestanden, sondern ein Gemenge bildeten von diesem und von Wasserstoffgas. Auf ein Volumen Kohlenoxyd wurden bald drei Volumen Wasserstoff, bald mehr, bald weniger nachgewiesen. Es hatte sich also durch Wechselwirkung des zuerst durch Kohlenoxydgas gebildeten Eisens und des vorhandenen Wasserdampfs Wasserstoff gebildet und den übrigen Gasen beigemengt. Die völlige Oxydation des Kohlenoxyds wird demnach entweder durch Wasserdampf oder durch Wasserstoff oder durch beide vereingt verhindert werden, jedenfalls im vorliegenden Fall durch andere Gase, als Kohlensäure, welche von dem in die Glasröhre eingeschlossenen Kali vollständig aufgenommen war, wie durch Prüfung des über Quecksilber gesammelten Gasrückstandes festgestellt wurde.

Da jedoch möglicher Weise für Kohlenoxydgas die bloſse Verdünnung das Hinderniſs der Oxydation durch Hammerschlag seyn konnte, so war wie vorher für Wasserstoff noch zu ermitteln, ob bei Entfernung aller anderen Gase ein Rest von Kohlenoxyd in der Gasröhre zurückbleiben würde. Zu diesem Zwecke wurde Hammerschlag mit Kohlenoxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, während Stückchen von Kali und Chlorcalcium die Kohlensäure und das Wasser entfernten. Kali allein zum Aussaugen der Kohlensäure und zum Austrocknen anzuwenden, erwies sich weniger zweckmäſsig, weil das Wasser von demselben nur langsam aufgenommen wird. Nach 17 stündigem Erwärmen wurde ein Rest von $\frac{7}{10}$ CC. bei einem Röhreninhalt von 24 CC. gefunden. Dieser Rest zeigte nur eine Spur Kohlenoxyd, das Uebrige wurde als ein Residuum der an dem Hammerschlag, dem Kali und Chlorcalcium adhärirenden Luft angesehen. Zunächst war aus dem gewonnenen Resultate zu folgern, daſs die Verdünnung des Kohlenoxydgases seine Oxydation durch Hammerschlag bei der angewandten Temperatur nicht verhindert. Dann lieſs sich für die vorhergehenden Versuche noch ein wesentlicher Rückschluſs ziehen. Da nämlich in einem gewissen Stadium des Prozesses metallisches Eisen neben Wasserdampf vorhanden ist, so muſs sich nach der früheren Erfahrung Wasserstoff bilden und dem Kohlenoxyd beimengen. Schlieſslich sind jedoch beide Gase verschwunden, also können sich diese gegenseitig nicht hindern, und daraus ergiebt sich, daſs der Rückstand an oxydirbaren Gasen in den erwähnten früheren Versuchen der Wirkung des Wasserdampfs allein zuzuschreiben ist.

Gleich dem Wasserstoff wurde Kohlenoxydgas mit Stickstoff vermengt, der oxydirenden Wirkung des Hammerschlags ausgesetzt, indem in einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre, deren offenes Ende durch Quecksilber abgesperrt war, die genannten Stoffe mit Stückchen von Kalihydrat und Chlorcalcium zusammengebracht waren. Nach $10\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen war noch ein Drittel von dem Volumen des

Stickstoffs an Kohlenoxydgas vorhanden. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs wurde mit 7 maliger Unterbrechung 54 Stunden erhitzt, während der Druck von 1 Atmosphäre constant erhalten war. In den letzten 4 Stunden war der Stand des Quecksilbers vollständig unverändert geblieben, und doch wurde noch $\frac{1}{12}$ vom Volumen des Stickstoffs an Kohlenoxydgas nachgewiesen. Da nach dem Früheren ein 17 stündiges Erhitzen von Kohlenoxyd und Hammerschlag in einer zugeschmolzenen Röhre das Kohlenoxydgas bis auf eine Spur verschwinden läfst, so ist die hemmende Wirkung des Stickstoffs durch den letzten Versuch sehr nahe gelegt.

Um endlich einen Einblick zu gewinnen in die Wirkung der verschiedenen Oxyde des Eisens auf Wasserstoff, wurden noch einige Versuche ausgeführt, welche zur leichteren Vergleichung mit den mit Hammerschlag und Magneteisenstein angestellten, die Methode der beiderseits zugeschmolzenen Glasröhren angewandt war.

Wie schon in der ersten Abhandlung von mir angegeben, nimmt durch Fällung erhaltenes amorphes Eisenoxyd aus einem Gemenge von Wassersoff und Wasserdampf allen Wasserstoff fort. Krystallisirter Eisenglanz dagegen in einer mit Drahtnetz umwickelten Glasröhre durch eine einfachen Spirituslampe mehrere Stunden lang erhitzt, nimmt durchaus keinen Wasserstoff auf, selbst durch Chlorcalcium vollständig getrockneten nicht, erst über dem Bunsen'schen Brenner erfolgt langsam die Oxydation des Wasserstoffs. Faseriges Rotheisenerz dagegen wird bei der Temperatur der einfachen Spirituslampe reducirt. In zwei zugeschmolzenen Glasröhren von $9\frac{1}{2}$ Zoll Länge blieb nach 4 und nach 3 stündigem Erhitzen jedesmal ein Rest von $\frac{1}{2}$ Zoll an Wasserstoff. Nach dem Einschlufs von Chlorcalcium in die Glasröhre blieb nach 4 stündigem gar kein Rest von Wasserstoff. Da sich für Eisenglanz die Steigerung der Temperatur für die Oxydation so förderlich gezeigt, so wurde Magneteisen von Reichenstein, das nach früheren Beobachtungen

aus einem abgeschlossenen Raume selbst trockenen Wasserstoff in 37 Stunden noch nicht ganz entfernt, über einer Spirituslampe mit sehr grofser Flamme erhitzt, und in der That war jetzt der Wasserstoff nach 8 Stunden bis auf einen geringen Rest verschwunden. Die ersten Versuche über die Wirkung von Wasserdampf auf metallisches Eisen wurden schliefslich noch mit Anwendung beiderseits abgeschlossenen Glasröhren wiederholt. In einer mit feuchtem Wasserstoff gefüllten Glasröhre fand sich an einem Ende durch Wasserstoff reducirtes Eisen, und am anderen Kupferoxyd.

An beiden Stellen wird durch eine Spiritusflamme erwärmt, und so reducirt sich das Kupferoxyd, indem das Eisen oxydirt wird. Nachdem dieser Prozefs einige Stunden fortgesetzt war, wurde die unter dem Kupferoxyd angebrachte Flamme entfernt, während die zweite noch eine Stunde länger brannte. Die 8 Zoll lange Glasröhre ergab so nach $3\frac{1}{2}$ Stunden einen Rest von $\frac{3}{4}$ Zollen Wasserstoff, und genau dasselbe Residuum wurde erhalten, als in einer ebenfalls 8 Zoll langen Glasröhre ein Theil von jenem Oxyduloxyd 15 Stunden lang mit Wasserstoff erhitzt wurde. Als in derselben Weise Hammerschlag und Kupferoxyd in eine abgeschlossene mit Wasserstoff gefüllte Röhre gebracht und dann der Wasserstoff durch Erwärmen des Kupferoxyds entfernt wurde, zeigte sich nach 7 stündigem Erhitzen des Hammerschlags nur ein unbedeutender Rest an Gas, folglich wird durch dieses Oxyduloxyd bei der angewandten Temperatur kein Wasser zersetzt. Wird jedoch erst der Hammerschlag erhitzt, nachher der Rest an Wasserstoff durch Kupferoxyd entfernt und dann wieder der Hammerschlag erwärmt, so ist nun hinreichend metallisches Eisen vorhanden, und es bildet sich durch Zersetzung des Wasserdampfs von neuem so viel Wasserstoff als der früher gefundene constante Rest betrug. Dieser Versuch zeigt die Wechselwirkung von Wasserstoff und Wasserdampf in besonders deutlicher Weise.

Erklärung der Erscheinung.

Weil bei dem hier vorliegenden Prozesse chemische Verbindungen der wirksamen Substanzen Wasserstoff und Wasserdampf nicht zu erkennen sind, so glaubte man durch mechanische Anziehung die chemische Kraft derselben paralysirt annehmen zu können. Dieser Auffassung trat ich zunächst bei, als ich die Beobachtung gemacht hatte, dafs aus einem abgeschlossenen Raume durch Eisenoxyduloxyd aller Wasserstoff entfernt wird, wenn durch eingeschlossenes Chlorcalcium der beigemengte Wasserstoff aufgenommen wird. Bei weiterer Verfolgung der Frage war ich indessen genöthigt meine Ansicht zu ändern. Handelt es sich nämlich hier um eine reine Massenanziehung, so mufste der Wasserstoff um so wirksamer werden, je gröfsere Gewichtsmengen indifferenter Gase mit demselben gemischt waren, ganz unabhängig von der stofflichen Natur jener Gase. Nun ergiebt die Beobachtung eine Erschwerung und auch vollständige Behinderung der Oxydation des Wasserstoffs durch Stickstoff wie durch Wasserdampf; aber vergleicht man die Gewichte gleich wirksamer Mengen von Stickstoff und von Wasserdampf, so findet man das des ersteren ungleich beträchtlicher. Nimmt man hinzu, dafs der durch hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnete Quecksilberdampf sogar auf Wasserstoff durchaus keinen merklichen Einfluſs auszuüben vermag, so ergiebt sich die Unhaltbarkeit jener Hypothese mit vollkommener Bestimmtheit. Weil demnach der hier sich geltend machende Einfluſs fremder Gase sich entschieden von der Qualität der letzteren abhängig zeigt, so wird man darauf geführt, eine chemische Kraft als die Ursache desselben anzusehen, indem die Umstände auf keine andere speziell hinweisen. Zwar steht die Adhäsion bei festen und flüssigen Körpern in einer ähnlichen Abhängigkeit von der Qualität der sich berührenden Stoffe, indessen erscheint bei der gegenseitigen Durchdringung der gasförmigen Körper für die in Rede stehenden Gemenge, deren Bestandtheile veränderte chemische Eigenschaften erkennen lassen, die Annahme einer losen chemischen Verbindung,

wie sie Berthollet für alle Gasgemenge wollte, zutreffender zu seyn.

Obschon in der zweiten der oben citirten Abhandlungen aus den Beobachtungen bei der Oxydation des Wasserstoffs durch Magneteisenstein gefolgert ist, dafs die Verdünnung allein die Verbindungskraft desselben abschwächen kann, so beweisen doch mehrere Versuche mit isolirtem Wasserstoff wie mit Gemengen aus Wasserstoff und Quecksilberdampf durch das vollständige Verschwinden des Wasserstoffs, dafs für die vorliegende Frage die Verdünnung nicht von entscheidendem Einflufs ist. Dieser liegt in der Wirkung des Wasserdampfs.

Die Einwirkung des Wasserdampfs und Wasserstoffs aufeinander lassen nun doch noch zweierlei Deutung zu, deren keine durch die bis jetzt bekannten Thatsachen ausgeschlossen ist. Entweder wird die Wirkungsfähigkeit des Wasserstoffs allein aufgehoben oder gleichzeitig auch die des Wasserdampfs. In beiden Fällen ist die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Eisen gröfser, als zum Wasserstoff anzunehmen, nach der ersten Ansicht wird Wasserdampf unbegränzt durch Eisen zersetzt, das gebildete Oxyd jedoch wird von dem Augenblick an, wo der Wasserstoff durch den Wasserdampf nicht mehr paralysirt ist, wieder in metallisches Eisen übergeführt, und so nimmt von da ab die Quantität des freien Wasserstoffs nicht mehr zu.

Nach der zweiten Ansicht ist die Fähigkeit des Wasserdampfs, an Eisen seinen Sauerstoff abzugeben, durch eine bestimmte Menge gleichzeitig vorhandenen Wasserstoffs aufzuheben, und so wie die Gränze erreicht ist, hört die freiere Entwicklung von Wasserstoff auf; das vorhandene Quantum des letzteren wird durch den Wasserdampf vor Oxydation geschützt, und so bilden die beiden Gase eine Atmosphäre von unveränderlicher Zusammensetzung. Das Verhalten des Stickstoffs zu Wasserstoff und Kohlenoxydgas, ebenso des Wasserdampfes zu Kohlenoxydgas beweist, dafs die Anziehung sich nicht auf Wasserstoff oder Kohlenoxyd und ihre Oxydationsproducte beschränkt — sondern

eine allgemeiner — freilich nicht unbegränzt unter den Gasen — verbreitete Erscheinung ist. Damit stimmen auch die Erfahrungen von Bunsen[1]) überein, der aus seinen Untersuchungen über die Entzündung eines Gemenges aus explosiven und aus sich nicht verbindenden Gasen den Schlufs zieht: »dafs die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches je nach der substantiellen Natur der vorhandenen, nicht selbst an der chemischen Verbindung theilnehmenden Gemengtheile veränderlich ist.«

Hr. Deville hat durch eine gröfsere Zahl sorgfältiger Messungen das Verhältnifs der Spannkräfte des Wasserdampfs und Wasserstoffs in solchen Gemengen, die sich sowohl gegen Eisen, wie gegen sein Oxyduloxyd bei einer bestimmten Temperatur constant erweisen, festgestellt. Die Spannkraft des Gemenges war dabei durch ein Manometer bestimmt, die des Wasserdampfs aus der Temperatur einer mit dem Apparat communicirenden Wassermenge, welche kälter war als alle anderen Theile desselben. Indem nun Hr. Deville dieses Wasser verschiedene Temperaturen annehmen läfst, erhält er verschiedene Dampfspannungen, und er kann so die denselben entsprechenden Tensionen des Wasserstoffs ermitteln. Er vergleicht dann die für dieselbe Temperatur des mit dem feuchten Wasserstoff in Berührung stehenden und erhitzten Gemenges von Eisen und Eisenoxyduloxyd gefundene Spannung des Wasserstoffs mit der des gleichzeitig vorhandenen Wasserdampfs, und es ergiebt sich, dafs die Tension des Wasserstoffs mit der Tension des Wasserdampfs wächst, jedoch keineswegs derselben einfach proportional ist. Hr. Deville führt darauf weiter aus, dafs man hier das Verhältnifs der Tensionen für das Verhältnifs der Massen setzen könne und gelangt so zu dem Schlufs, dafs die Einwirkung der Gase als ihren Mengen proportional nicht anzusehen sey. Bei der beschriebenen Einrichtung des Apparats erscheint mir indessen die Spannkraft der Wasserdämpfe nicht gleichzeitig mit der des Wasserstoffs für die beziehlichen Gewichte gesetzt werden

1) Bunsen, gasometrische Methoden S. 266.

zu können. Die Spannkraft des Wasserstoffs wächst in gleichem Verhältnifs mit seinem spezifischen Gewicht, die des Wasserdampfs aber nicht. Man müfste defshalb für letzteren das Verhältnifs der Dichtigkeiten zu Grunde legen. Dieselben sind freilich experimentell nur für einzelne Temperaturen ermittelt, und man nimmt sie gewöhnlich, indem man die Dichte der Luft von gleicher Temperatur und gleicher Spannkraft mit 0,6225 multiplicirt, eine Regel, deren Zulässigkeit bis auf gewisse Fehlergränzen, von Regnault constatirt ist. Läfst man also diese — immerhin ziemlich zuverlässigen — Zahlen gelten, und berechnet daraus die Tension des Wassersoffs, so findet man Werthe, die durchweg besser mit den Beobachtungen des Hrn. Deville übereinstimmen, als die von ihm nach der Tension des Wasserdampfs berechneten Zahlen. Man kann das leicht aus der folgenden Zusammenstellung der verschiedenen Zahlen constatiren.

Temperatur des Eisens und des Oxyduloxyds	Temperatur des Wassers	Tension des Wasserdampfs	Dichte des Wasserdampfs	Gefundene Tension des Wasserstoffs	Tension des Wasserstoffs aus der Tension des Wasserdampfs berechnet	Tension des Wasserstoffs aus der Dichte des Wasserdampfs berechnet
200°	0°	4,6mm	0,00000489	58,9		
200	10,8°	9,7	0,00000987	195,3	214,8	193,6
360	0			40,4		
360	10,6	9,5	0,00000579	76,3	83,4	80,4
440	0			25,8		
440	11,5	10,1	0,00001030	57,9	56,6	54,5
860	0			12,8		
860	15,4	13,0	0,00001312	23,9	36,8	34,3
1040	0			9,2		
1040	15,0	12,7	0,00001281	19,1	25,4	24,1
1600	0			5,1		
1600	19	16,3	0,00001626	11,7	35,1	17,0

Auch so zeigen sich noch erhebliche Abweichungen, die vielleicht auf die Ungenauigkeit der Zahlen für die Dichte des Wasserdampfs nicht allein zurückzuführen sind, sondern

daher stammen, dafs die Wirkungen der Massen nicht proportional sind. Sollten weitere Versuche ergeben, dafs die Wirkung des Wasserdampfs nicht gleichmäfsig mit der Menge desselben, sondern stufenweise zunimmt, so könnte das die Ansicht von einer losen Verbindung zwischen Wasserstoff und Wasserdampf durch die Analogie mit den Verbindungen zweier Stoffe nach verschiedenen aber bestimmten Gewichtsverhältnissen nur noch bestärken.

Während meine Versuche blofs bewiesen, dafs das Verhältnifs von Wasserstoff und Wasserdampf constant ist, wenn die Temperatur sich nicht ändert, hat Hr. Deville die Abhängigkeit jenes Verhältnisses von der Temperatur genau festgestellt und auf diese Weise ermittelt, dafs mit zunehmender Temperatur die Menge des Wasserstoffs in dem unwirksamen Gemenge beider Gase abnimmt.

Zum Schlufs sey nun das Hauptresultat meiner Untersuchung noch in folgenden Sätzen zusammengefafst:

1) Ein Gemenge von Eisen und Eisenoxyduloxyd in einer Atmosphäre aus Wasserdampf und Wasserstoff oder aus Kohlensäure und Kohlenoxydgas bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, ruft ein constantes Verhältnifs der Gase hervor und wird nachher von denselben nicht mehr verändert.

2) Die Einwirkung der nicht nachweisbar sich chemisch verbindenden Gase auf einander ist eine allgemeinere Erscheinung.

3) Die Wirkung verschiedenartiger beigemengter Gase ist nicht einfach von ihrem specifischen Gewicht abhängig, sondern sie ändert sich mit der stofflichen Natur derselben.

VII. *Ueber die Verwendung des übermangansauren Kali in der galvanischen Batterie; von J. H. Koosen.*

Die merkwürdigen Eigenschaften des übermangansauren Kali, durch welche dasselbe in den letzten Jahren eine so hohe Bedeutung für die Medicin und Chirurgie erlangt hat, beruhen auf dem Reichthum dieses Salzes an Sauerstoff, und der Leichtigkeit, mit der es einen grofsen Theil dieses Sauerstoffs an organische und unorganische Körper abgiebt.

Diese letztere Eigenthümlichkeit des mangansauren Salzes veranlafste mich zu untersuchen, in wie weit es im Stande sey, die Salpetersäure in der Grove'schen Platinbatterie zu ersetzen; und war ich erstaunt zu finden, dafs die auf diesem Wege entwickelte elektromotorische Kraft diejenige der Grove'schen Kette bedeutend übertrifft.

Aus mehr als hundert Messungen, welche ich an einer grofsen Anzahl auf die verschiedenste Weise mit Benutzung dieses Sslzes construirter Elemente machte, ergab sich die elektromotorische Kraft: Platin in Lösung von übermangansaurem Kali mit $\frac{1}{30}$ Schwefelsäure versetzt, und amalgamirtes Zink, in verdünnter Schwefelsäure, zwischen 1,9 und 2,2 (Daniell = 1 gesetzt). Diese Messungen waren nach der Methode der Einschaltung bekannter Widerstände gemacht, und gaben eine desto gröfsere Zahl für die elektromotorische Kraft, je schwächer die entstandenen Ströme waren, ein Zeichen, dafs bei starken Strömen und nicht concentrirter Lösung des Mangansalzes ein Rest von Polarisation am Platin auftritt. Wenn der Strom durch eingeschalteten Widerstand so abgeschwächt wurde, dafs gegen diesen Widerstand der eigene Widerstand des Elements zu vernachlässigen war, so ergab die Vergleichung eines derartigen Elementes mit einem Daniell'schen von ähnlichem eigenem Widerstande an einer multiplicirenden Tangentenbussole für ersteres immer nahezu die elektromotorische Kraft 2,1.

Mittelst einer anderen, gleich zu beschreibenden, grofser Zuverlässigkeit fähigen Methode, das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte zweier Elemente zu bestimmen, fand ich den Werth für die Kraft der Mangancombination genau gleich 2,0.

Als Probe für die Richtigkeit dieser Bestimmung machte ich folgenden Versuch: Es wurden zwei frische, stark geladen eDaniell'sche Elemente und ein Manganelement hintereinander aufgestellt und durch die Tangentenbussole geschlossen, jedoch so, dafs die elektromotorischen Kräfte der Daniell's der Kraft der Mangancombination entgegen wirkte; auf den Metallring der Tangentenbussole waren 44 Windungen Kupferdraht gewunden, durch welche der Strom des Elementes ging: Es fand keine Ablenkung statt, nur zuweilen glaubte ich eine Ablenkung von 1° zu Gunsten des Manganelements wahrzunehmen, während jedes der Daniell'schen Elemente *allein* durch die Tangentenbussole geschlossen, eine Ablenkung von 71°, das Manganelement allein eine solche von 85° bewirkte. Dieser Versuch läfst keinen Zweifel darüber, dafs die elektromotorische Kraft der Mangancombination genau das Doppelte der Daniell'schen Kette ist.

Die eben erwähnte Methode zur Vergleichung der elektromotorischen Kräfte zweier Combinationen besteht im Folgenden. Man schliefst die beiden Elemente hintereinander durch eine Tangentenbussole, einmal so, dafs sich ihre elektromotorischen Kräfte addiren, das andere Mal durch Umkehrung der Pole des einen Elements so, dafs sich die betreffenden Kräfte subtrahiren; wenn man nun die Tangenten der beiden so erhaltenen Ablesungswinkel addirt und diese Summen durch die Differenz derselben Tangenten dividirt, so erhält man die Zahl, welche das Verhältnifs der beiden elektromotorischen Kräfte ausdrückt. Diese Methode ist defshalb so zu empfehlen, weil beide Beobachtungen bei genau denselben Widerständen gemacht werden, man also nicht von der Unzuverlässigkeit in dem Maafse eingeschalteter Widerstände abhängig ist.

Die Werthe beider Ablesungen sind allerdings im Allgemeinen sehr verschieden, mithin auch die Stromstärken; wenn man daher mit inconstanten Elementen experimentirt und fürchtet, dafs durch den verschiedenen Stromwerth die Polarisation, mithin auch die elektromotorische Kraft zwischen beiden Versuchen verändert werden könnte, so schaltet man einen beliebig grofsen Widerstand (für beide Ablesungen natürlich denselben) ein und man wird, wenn man nur eine hinreichend empfindliche und zuverlässige Tangentenbussole hat, diese Fehlerquelle ganz eliminiren können.

Nach dieser Methode wurde von mir die elektromotorische Kraft der Mangancombination genau gleich 2,0 gefunden; ich bestimmte auf diese Weise ebenso die Kraft einer mit käuflichen aber schwachen Salpetersäure geladenen Grove'schen Kette = 1,58; dieselbe mit achtfach verdünnter Säure = 1,41; dieselbe mit vierzigfach verdünnter Salpetersäure = 1,34. Man sieht also, dafs die von der elektrochemischen Zersetzung der Salpetersäure hervorgerufene elektromotorische Kraft ganz von dem Concentrationszustand der Säure abhängt; daher die schwankenden Angaben der Physiker über die Kraft der Grove'schen und Bunsen'schen Kette. Ganz anders verhält sich das Platin, wenn es durch Lösung von übermangansaurem Kali erregt wird; die elektromotorische Kraft bleibt immer dieselbe, welches auch die Concentration der Lösung seyn mag; ein Tropfen Chamäleonlösung in die Thonzelle gebracht, in welcher sich das Platin in angesäuertem Wasser befindet, ruft augenblicklich die grofse elektromotorische Kraft dieser Substanz hervor, welche ebenso schnell wieder verschwindet, sobald durch den entstandenen Strom die in der unmittelbaren Nähe des Platins befindlichen Flüssigkeitstheile alle Manganlösung verloren haben. Diese Eigenschaft, bei jedem Grade der Concentration mit derselben elektromotorischen Kraft zu wirken, kommt übrigens auch dem Kupfervitriol in der Daniell'schen Kette und wahrscheinlich allen Metallsalzen zu, während das entgegengesetzte Verhalten der Salpetersäure, worauf ich später noch zurückkommen werde, wahrscheinlich

in einer Spaltung der elektrochemischen Wirkung des galvanischen Stromes zwischen der Säure und dem Wasser seinen Grund hat.

Die Sicherheit, mit der man bei der Mangancombination auf das augenblickliche Eintreten ihrer grofsen elektromotorischen Kraft rechnen kann, giebt dieser Kette für den Physiker, wie für die praktische Anwendung des galvanischen Stromes, einen grofsen Werth. Nachdem wir über die elektromotorische Kraft der Kette im Reinen sind, bleibt noch übrig, ein Wort über ihren inneren Leitungswiderstand zu sagen. Wenn man, wie oben erwähnt, in die Platinzelle zur Manganlösung etwa $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{20}$ Schwefelsäure hinzusetzt, das amalgamirte Zink in zehnfach verdünnte Schwefelsäure stellt, so läfst sich daraus einsehen, dafs diese Kette ungefähr denselben inneren Widerstand wie die Grove'sche und Bunsen'sche Kette darbietet; ich habe aber ein einfaches Mittel gefunden, dieser Kette einen geringeren inneren Widerstand zu geben, als ihm irgend eine andere der bekannten Combinationen darbietet; dies Mittel besteht in der Weglassung der Thonzelle und Hinzufügung einer gleich zu beschreibenden Vorkehrung, die directe Berührung von Platin und Zink im Elemente zu verhindern; das amalgamirte Zink scheint selbst durch eine concentrirte Lösung von übermangansaurem Kali in Verbindung mit Schwefelsäure nicht wesentlich angegriffen zu werden. Ein solches Element mit einem Zinkcylinder von 7 Centim. Durchmesser und 12 Centim. Höhe bringt einen Platindraht von $0^{mm},35$ Durchmesser zum Weifsglühen; dünnere Platindrähte werden sogleich geschmolzen.

Wir kommen nun zu der Discussion der wichtigsten Eigenschaft eines galvanischen Elementes, wenn es für den Physiker wie für die technische Anwendung die Anforderungen überbieten soll, welche die uns bisher bekannten galvanischen Combinationen erfüllen: die Constanz des Stromes: und in dieser Beziehung habe ich viele Schwierigkeiten zu überwinden gehabt, ehe ich eine genügende Construction der Kette ausfindig machen konnte.

Obwohl ich über die Bedingungen, unter welchen eine gleichmäfsige Ausdauer des Stromes zu erwarten ist, im Allgemeinen klar bin, so treten doch unter gewissen Umständen manche räthselhafte Erscheinungen auf, über deren Natur erst eine ausgebreitete Benutzung dieser merkwürdigen Kette Aufschlufs zu liefern im Stande seyn wird.

Ohne erst näher auf die vielfältigen Constructionen des Manganelements, welche ich untersucht habe, einzugehen, will ich nur diejenigen beschreiben, welche sich mir für die verschiedenen Benutzungsweisen des galvanischen Stromes als die brauchbarste herausgestellt haben.

Die erste Bedingung, unter welcher das übermangansaure Kali in Berührung mit Platin seine elektromotorische Kraft entwickelt, ist die Anwesenheit einer starken Säure, also namentlich der Schwefelsäure, und ich habe gefunden, dafs der Zusatz von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{15}$ concentrirter Schwefelsäure zur ebenfalls concentrirten Manganlösung einen constanten Strom liefert. Die Schwefelsäure zersetzt hiebei das übermangansaure Kali in Sauerstoff, welcher zum Zink geht, in Kali, welches mit Schwefelsäure verbunden in der Flüssigkeit gelöst bleibt, und in Manganoxydhydrat, welches als schwarzes Pulver allmählich zu Boden sinkt.

Für jedes auf galvanischem Wege gelöste Atom Zink mufs auch in dieser Kette Ein Atom Kali frei werden; daher wird hier die doppelte Menge Schwefelsäure consumirt als in jeder anderen galvanischen Combination; also ist für die Anwesenheit einer hinreichenden Menge Säure jedenfalls Sorge zu tragen.

Das Kali *hypermang. cryst. pur.* ist in Wasser nur schwer löslich (nach Mitscherlich erfordert 1 Th. Salz bei 15° C. 16 Th. Wasser); die Lösung dieses Salzes hat aufserdem die Eigenschaft, in Wasser zu Boden zu sinken, ohne im Geringsten zu diffundiren. Wenn man daher aus einem Elemente einen Strom entwickelt von der Stärke, um einen Platindraht weifsglühend zu erhalten, so kann die hiezu erforderliche Menge Uebermangansäure nur dann frei werden, wenn Platin und Manganlösung in einer sehr

grofsen Oberfläche mit einander in Berührung stehen, wenn ferner der Flüssigkeit die Möglichkeit freier Beweglichkeit gelassen, dieselbe also nicht vom Platin ganz eingeschlossen wird. Ist dies nicht der Fall, so werden bei starkem Strome die dem Platin zunächst liegenden Theile der Flüssigkeit bald von ihrem Mangansäuregehalt befreit, und der Strom macht dann an der Platinplatte Wasserstoff frei, wodurch diese polarisirt uud ihre elektromotorische Kraft vermindert wird. Die geringste Erschütterung der Platinplatte oder ihr Hin- und Herbewegen in der Ffüssigkeit, läfst den Strom wieder zu seiner früheren Stärke anwachsen, allein eine solche Kette ist nicht praktisch brauchbar, und kann nicht als constant bezeichnet werden. In der Salpetersäure-Batterie wird durch die sich ausscheidende salpetrige Säure die Flüsigkeit in steter Bewegung gehalten und dadurch fortwährend dem Platin neue Flüssigkeit zugeführt; in der Daniell'schen Kette wird ein ähnlicher Strom durch den Unterschied in der specifischen Schwere der concentrirten Lösung und der ihres Kupfergehaltes beraubten Flüssigkeitstheile unterhalten; aufserdem diffundiren beide Lösungen stark nach allen Richtungen; diese Eigenschaften finden bei der Lösung von übermangansaurem Kali nicht statt. Man mufs diesen Mangel daher durch andere Vorkehrungen zu ersetzen suchen, und dahin gehört zunächst die möglichste Vergröfserung der Berührungsfläche von Platin und Flüssigkeit. Als die hiefür geeignetste Form und Gröfse der Platinelektrode hat sich mir nach vielen Versuchen folgende ergeben.

Man schneidet aus sehr dünnem Platinblech (man hat es jetzt bis zu $0^{mm},005$ Plattendicke) viereckige Blätter, deren Breite etwas geringer als der Durchmesser der Thonzelle, deren Höhe etwa 4 Centim. geringer als die Höhe der Thonzelle, alle von gleicher Gröfse, legt sie genau übereinander, so dafs sie sich decken, löthet sie an den Mitten ihrer schmalen Seiten oben und unten mit Gold zusammen, löthet an der Einen dieser Seiten in der Mitte einen wenigstens 1^{mm} starken Platindraht als Poldraht, und biegt dann die

einzelnen Hälften dieser Blätter so auseinander, dafs das Ganze einen cylindrischen Fächer aus Platinplatten bildet. In dieser Weise wirkt das Platin mit seinen beiden Flächen elektromotorisch auf die Lösung. Je gröfser die Oberfläche des hierzu verwandten Platin ist, desto constanter wirkt der Strom bei kurzer Schliefsung, z. B. durch die Tangentenbussole direct; ohne wenigstens $\frac{1}{2}$ Quadratfufs Platinblech kann man keinen starken andauernden Strom erzeugen; mit einem cylindrischen Platinfächer von der angegebenen Gröfse und Construction bei gleichzeitig angewandter Thonzelle habe ich aber schon mit einem Element einen Platindraht von $0^{mm},15$ Durchmesser stundenlang im Weifsglühen erhalten.

Ich habe nun noch über die Art und Weise, in welcher das übermangansaure Kali zugesetzt wird, Auskunft zu geben. Dieses Salz kommt käuflich entweder als *Kali hypermang. crud.* vor, ein braunes Pulver, welches an der Luft bald Wasser anzieht, oder als *Kali hypermang. cryst. pur.* in braunen Krystallen. Ersteres ist für das galvanische Element nicht zu gebrauchen; denn obwohl es etwa nur $\frac{1}{4}$ so viel kostet, als das zweite, so erhält es höchst wahrscheinlich auch nur $\frac{1}{4}$ so viel Uebermangansäure, der Rest besteht aus Chlorkalium und Braunstein und entwickelt in der Batterie in Berührung mit Schwefelsäure viel Chlorgas. Das reine *Kali hypermang. cryst.* entwickelt, wenn man es mit concentrirter oder wenig verdünnter Schwefelsäure in einem Reagensglase übergiefst, reinen Sauerstoff und ein hineingetauchter glimmender Span mufs sich sofort entzünden; manche Proben des sogenannten reinen Salzes thun das letztere nicht, dann entwickeln sie zugleich Chlor, was nicht seyn darf. Ebensowenig ist die käufliche Lösung des Salzes, sogenannte Chamäleonlösung, galvanisch zu verwenden, da man nie weifs, wie viel Salz sie enthält.

Wie man auch das übermangansaure Kali in der Batterie verwenden mag, so ist vor allen Dingen darauf zu achten, dafs nie Krystalle des Salzes auf den Boden der Thonzelle oder des Glases geschüttet werden, da sie hier nicht die geringste Wirkung üben können; sie werden bei der Thätigkeit

der Batterie bald von Manganoxydhydrat eingehüllt und bleiben dann unlöslich, oder wenn ein Theil davon gelöst wird, bleibt diese Lösung am Boden der Thonzelle, und da sie nicht diffundirt, kommt sie nie in die Nähe des Platins. Man kann sich nun aus dem *Kali hypermang. pur.* eine concentrirte Lösung in Wasser bereiten, $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure hinzu setzen, das Ganze nebst dem Platinfächer in die Thonzelle thun, so erhält man einen starken und für alle Art elektromagnetischer Versuche, bei welchen ein Gesammtwiderstand der ganzen Schliefsung von 40—50 Meter Normaldraht vorhanden, stundenlang constanten Strom. Ich selbst verfahre, um bei starken wie bei schwachen Strömen, also bei jeder Art von Schliefsung der Kette, möglichst constante Wirkungen zu haben, folgendermafsen, indem ich weder Thonzelle noch Lösung von übermangansaurem Kali anwende. In dem gut amalgamirten Zinkcylinder wird ein zweiter Cylinder aus Haargewebe (vom gröfsten Pferdehaar) sogenanntes Haartuch, lose eingesetzt; dies geschieht nur, damit der Platinfächer, dessen Ränder sehr nahe an den Zinkcylinder heranreichen, nie mit diesem in Berührung kommen; dieser Haartucheinsatz, das einzige organische Gewebe, welches wenigstens auf einige Tage der vereinten Wirkung von Schwefelsäure, Sauerstoff und übermangansaurem Kali zu widerstehen vermag, mufs noch einige Centimeter über den oberen Rand des Zinkcylinders hinausreichen. Dann setzt man den Platinfächer in das Haartuch, füllt das Ganze bis nahe an den oberen Rand des Zinkcylinders mit Wasser, dem $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure zugesetzt worden, oder noch mehr, wenn es das Zink vertragen kann, ohne angegriffen zu werden. Nun wird, auf das Haargeflecht sich stützend und ungefähr mit dem Boden ein Centimeter in die Flüssigkeit tauchend, ein Sieb von Platinblech oder ein Geflecht von Platindraht in das Element hineingesenkt, so dafs der Boden des Geflechts ganz nahe über der oberen Fläche des Platincylinders sich befindet. Die Maschen des Platingeflechtes dürfen höchstens 1^{mm} Durchmesser haben, können aber so zahlreich wie möglich seyn. Dieses Pla-

tinsieb darf natürlich nirgends den Zinkcylinder berühren. Deshalb ist es rings von dem Haartuch umgeben; der vom Platin ausgehende Poldraht wird seitwärts zwischen dem Platinsieb und dem Haartuch herausgeführt. Schüttet man nun 20 bis 30 Grm. *Kali hypermang. cryst.* in das Sieb, so ist in 2 bis 3 Minuten das Element in voller Kraft, so dafs man die oben angeführte Wirkung vom Weifsglühen $0^{mm},3$ starken Platindrahts damit erhält; an meiner Tangentenbussole von 18 Centimeter Durchmesser des Metallringes giebt Ein Element frisch gefüllt eine Ablenkung von 70 bis 75°. Benutzt man eine Thonzelle von ungefähr 5 Centim. Durchmesser, so ist die Ablenkung nur 65° bis 70° und man kann nur Platindrähte von $0^{mm},2$ Durchmesser weifsglühend erhalten. Solche starken Ströme sind natürlich nicht constant, denn wo sollte bei der Schwerlöslichkeit des Kalisalzes das Material herkommen, um die fortwährende chemische Thätigkeit der Batterie zu unterhalten? Schaltet man jedoch einen Widerstand von 40 bis 50 Meter Normaldraht ein, so wird das Element einen constanten Strom von etwa 20° Ablenkung geben, bei dem Elemente ohne Thonzelle wird der Strom schon bei 30 Meter Einschaltung mit etwa 30° Ablenkung der Tangentenbussole unveränderlich und bleibt in dieser Stärke, bis entweder das Mangansalz aus dem Platinsiebe verschwunden, oder die freie Schwefelsäure verbraucht ist; dann aber nimmt der Strom rasch ab. Um *starke* constante Ströme zu unterhalten, hinreichend stark für alle elektromagnetischen Versuche, wo mehr oder minder lange Spiralen in den Kreis eingeschaltet werden, ist das Element *ohne* Thonzelle daher vorzuziehen; nur mufs man, wenn man die Versuche einige Stunden unterbricht, Zinkcylinder nebst Haareinsatz und Platinsieb aus der Flüssigkeit entfernen, da es mir häufig geschienen, als ob in Gegenwart von Zink die verdünnte Schwefelsäure eine Zersetzung des Mangansalzes bewirkte; ohne Zink habe ich bei *verdünnter* Schwefelsäure nie eine solche Zersetzung bemerkt, obwohl die concentrirte Säure auf das krystallisirte *Kali hypermangan.* so stark einwirkt. Die Constanz der

Wirkung dieser Kette hängt aufser von der Gröfse der Platinoberfläche wesentlich von der Flächengröfse des Platinsiebes ab, d. h. von der Geschwindigkeit, mit der der niedersteigende Flüssigkeitsstrom der schweren Manganlösung frisches Material von Uebermangansäure an die Oberfläche der Platinelektrode führt; daher die bedeutend beständigere Wirkung des Elementes ohne Thonzelle, welche keineswegs dem geringeren Leitungswiderstande zuzuschreiben ist. Ich rathe daher unter allen Umständen für Entwicklung starker Ströme zur Benutzung des Elementes *ohne* Thonzelle; die Instandsetzung des Elementes ist höchst einfach, dabei die Batterie ganz geruchlos, wenn einigermafsen reines übermangansaures Kali benutzt wird.

Die Anwendung der Manganbatterie *ohne* Thonzelle dürfte vorzugsweise für die Darstellung des Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen geeignet seyn, da sie zur Erlangung eines gleichen Effectes nur etwas mehr als die Hälfte der Anzahl der Elemente erfordern würde, deren man bisher mit der Bunsen'schen Batterie bedürfte. Da der Lichtbogen einen grofsen Widerstand darbietet, und die Messungen ergeben haben, dafs auch bei dem intensivsten Strome, unter welchem das Kohlenlicht bisher erhalten worden, die Stromstärke, welche durch jedes einzelne Element geht, kaum die Hälfte derjenigen beträgt, welche man durch directen Schlufs der Pole eines Elementes erhalten kann, so läfst sich an ein mehrere Stunden hindurch constantes Verhalten der Lichtquelle bei Anwendung der Mangancombination nicht zweifeln.

Es giebt nun in der Technik noch eine Klasse von galvanischen Strömen, zu deren Entwicklung die neue Batterie aufserordentlich geeignet zu seyn scheint: die schwachen Ströme mit grofsem Leitungswiderstande, wie sie bei Telegraphen und Glocken-Apparaten erfordert werden und bei denen an die Batterie die Anforderung gestellt wird, dafs sie Monate und Jahre lang ohne Erneuerung einen constanten Strom liefern soll; bisher verwandte man hiezu die Meidinger'sche Kupfervitriolbatterie. Wenn es aber ge-

lingt, die Thätigkeit der Manganbatterie für schwache Ströme ebenso lange Zeit hindurch in gleichmäfsigem Zustande zu erhalten, woran ich nicht zweifle, obwohl ich bei der Kürze des Zeitraumes, seit welchem ich mich mit dieser Sache beschäftige, noch keine ausreichende Erfahrung darüber habe sammeln können, so wird man zu allen diesen technischen Zwecken nur die halbe Anzahl galvanischer Elemente nöthig haben, deren man bisher bedurfte.

Ich wende zu solchen schwachen Strömen ein Element mit Thonzelle an, die Flüssigkeit in der letzteren enthält $\frac{1}{10}$ Schwefelsäure; diejenige, in welcher das amalgamirte Zink steht, kann schwächer seyn; in die Thonzelle wird ein einfaches Kreuz vom dünnsten Platinblech eingesetzt, dann ein kleines Sieb aus Platinblech in die Thonzelle, so dafs der Boden des Siebes 1 Centim. in das Wasser taucht, eingehängt, und an dem Rande der Thonzelle befestigt, dann 40 bis 50 Grm. *Kali hypermang.* in das Sieb geschüttet. Eine andere Construction ist die, dafs ich anstatt des Platinsiebes eine kleine Glasflasche mit kurzem Halse, deren Oeffnung mit einem Gewebe aus Platindraht verschlossen war, mit dem Halse nach unten auf die Thonzelle setzte, so dafs dieser fast ganz in die Flüssigkeit tauchte; die Flasche wurde vorher mit etwa 100 Grm. *Kali hypermang. cryst.* gefüllt, und dann bis an die Oeffnung voll Wasser gegossen. Die erstere Art der Construction mit oben offenem Platingefäfse scheint jedoch zuverlässiger zu seyn, weil man dann sicher ist, dafs das Nachuntenströmen der Manganlösung nicht durch den Luftdruck verhindert werden kann. Ein Element dieser Art habe ich seit zwei Monaten ununterbrochen durch einen etwa 30,000 Meter Normaldraht grofsen Widerstand geschlossen und scheint nicht an Krarft verloren zu haben; es dient dazu, ein konisches Pendel in Bewegung zu halten; früher verwandte ich zu demselben Apparate zwei Meidinger'sche Elemente; ein anderes ähnliches Element, seit derselben Zeit in unveränderter Stärke, dient in Verbindung mit jenem zum Glocken-Apparate; dies wird freilich nur selten geschlossen und ich zweifle nicht, dafs es

in dieser Weise mehrere Jahre functioniren kann. Vermuthlich liefse sich eine für solche schwachen Ströme recht befriedigende Construction durch Benutzung der Meidinger'schen Elemente ausführen, indem man das *Kali hypermang.* in den Ballon oder Glastrichter thäte, aber dafür Sorge trüge, dafs keine Krystalle auf den Boden des unteren Glasbechers, in welchem das Platin steht, fallen könnten; das Zink mufs natürlich amalgamirt seyn.

Wenn es gelänge, einigermafsen chemisch reines übermangansaures Natron zu erlangen, welches Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, so zweifle ich nicht, dafs man damit auch die stärksten Ströme, welche ein Element geben kann, vollkommen constant machen könnte; ich habe mich bis jetzt vergebens bemüht, von den chemischen Fabriken das Präparat in der gewünschten Reinheit zu erlangen. Vielleicht werden andere Physiker in dieser Beziehung mehr Erfolg haben, wie ich denn hoffe, dafs es den ferneren vereinten Bemühungen vieler Experimentatoren gelingen werde, durch weitere Verbesserungen in der Construction der Kalihypermangankette aus dieser ein Hülfsmittel für die Wissenschaft wie für alle technische Verwendung des galvanischen Stromes zu schaffen, welches die bisher gebräuchlichen galvanischen Combinationen verdrängen wird.

Schliefslich mag noch erwähnt seyn, dafs ich die elektromotorische Kraft des übermangansauren Kali mit Bunsen'scher Kohle ganz gleich der mit Platin gefunden habe, dafs ich aber die Kohle zur Construction von solchen Elementen nicht für geeignet halte, einmal weil sie der Lösung zu wenig Oberfläche darbietet, hauptsächlich aber deswegen, weil mir geschienen hat, dafs die Wirksamkeit der Kohle nach einiger Zeit sich vermindert, was wahrscheinlich in der Ablagerung von schwefelsauren Kalikrystallen oder Manganoxydhydrat in den Poren der Kohle herrührt.

Dresden, im December 1871.

VIII. *Resonirende Flammen; von Hrn. H. Planeth in Surrey.*

Die Erscheinung der sogenannten singenden Flammen ist eine langbekannte. Vor mehreren Jahren unterwarfen der Graf Schaffgotsch und J. Tyndall dieselbe einer genaueren Untersuchung und entdeckten eine Reihe neuer Thatsachen, die den Schlüssel lieferten zu einer richtigen Erklärung des imposanten Phänomens. Eine der interessantesten Erscheinungen, welche die beiden Forscher fanden und untersuchten, ist die Empfindlichkeit in Röhren brennender Flammen gegen äufsere Schalleinwirkungen. J. Tyndall fand weiter, dafs auch frei brennende Flammen, ja sogar die Strahlen unentzündeten Gases, durch beigemengten Rauch dem Auge sichtbar gemacht, dieselbe Empfindlichkeit zeigen. Neu indessen oder wenigstens nicht in wissenschaftlichen Kreisen bekannt, dürfte die Thatsache seyn, dafs auch freie Flammen des lauten Mittönens fähig sind. — Versetzt man die Zinken einer Stimmgabel vermittelst eines Geigenbogens oder durch Aufschlagen in Schwingungen und nähert sie dem Lichtkegel einer brennenden Kerze, oder einer Glasflamme oder jeder anderen Flamme, so hört man plötzlich ein lautes Tönen, während man vorher kaum den Ton der schwingenden Gabel wahrnahm. Bedient man sich einer recht energisch brennenden Gasflamme zu dem Versuche, so ist der erhaltene Ton mindestens so intensiv, wie wenn man den Fufs der Stimmgabel auf den Resonanzboden eines Saiteninstruments setzt. Man erhält erklärlicher Weise den stärksten Ton, wenn man die Flamme zwischen die Zinken der tönenden Gabel bringt. Dreht man die Gabel, während man sie einer Flamme genähert hat, um ihre Längsaxe, so bemerkt man an vier Stellen während einer Umdrehung ein Verschwinden resp. eine bedeutende Schwächung des Tones, den Punkten, wo durch Interferenz eine Vernichtung der von der schwingen-

den Gabel erzeugten Schallwellen stattfindet. Befindet sich die Flamme während des Versuches im Zustande des Flackerns, so macht sich dies sofort dem Ohre durch ein oscillatorisches Schwanken des Tones bemerkbar, das indefs schwindet, wenn die Gabel den unteren, ruhigeren Theilen der Flamme genähert wird. — Es erleidet wohl keinen Zweifel, dafs diese Verstärkung des Tones der Stimmgabel in Resonanz ihren Grund hat, und dafs die ganze Erscheinung ziemlich nahe mit der der singenden Flammen verwandt ist. Bei den singenden Flammen sowohl wie bei der angegebenen Erscheinung, ist es die durch den Verbrennungsprocefs erregte Vibration der Luft, welche sich den Schwingungen dort der von der Röhre eingeschlossenen Luftsäule, hier den Zinken der Gabel accommodirt und kräftig mittönt. Unterschiedlich ist nur in beiden Fällen, dafs bei der singenden Flamme die Flamme die bewegende Kraft für die Schallwellen hergiebt, und die Röhre mehr den resonirenden Theil ausmacht, während hingegen im anderen Falle die Gabel den Ton liefert, und der Flamme die Aufgabe der Resonanz zufällt. Nähert man eine tönende Gabel einem Strahle unentzündeten Gases, so nimmt man keinerlei Resonanz wahr, was den Beweis liefert, dafs die Gabel ihre Auswahl nicht unter den Schwingungen trifft, welche durch die Reibung des Gases in der Ausflufsöffnung des Gasbrenners erzeugt werden und sich in einem gelinden Schwirren dem Ohre bemerklich machen, sondern vielmehr die Flamme selbst erregt; wenn dies nicht schon hinreichend durch den Umstand bewiesen wäre, dafs sich der Versuch ebensowohl mit der Flamme irgend einer Kerze, als mit einer Gasflamme anstellen läfst.

IX. *Bestimmung der horizontalen Componente des Erdmagnetismus auf chemischem Wege; von Dr. Heinrich Schneebeli.*

Die absoluten Maafssysteme in der Elektrodynamik sind wesentlich

1) das magnetische (auf mechanischem Grundmaafs basirend),
2) das chemische (electrolytische) Maafssystem.

Die Intensität eines galvanischen Stromes nach absolutem magnetischem Maafse wird gewöhnlich mit der Tangentenbussole bestimmt. Es lautet die Formel, welche die Intensität des Stromes aus der Ablenkung der Nadel φ, der Stärke des Erdmagnetismus T, dem mittleren Radius r und der Zahl der Windungen n, ergiebt:

$$i = \frac{r\,T}{2\,n\,\pi}\,\mathrm{tg}\,\varphi.$$

Wird der Strom in chemischem Maafse gemessen, indem man angiebt, wie viele Cubikcentimeter Knallgas er liefert oder indem man die Anzahl der Milligramme Wasser, die derselbe per Minute zersetzt, oder das Gewicht des niedergeschlagenen Silbers oder Kupfers bestimmt, so ist

$$i = m.$$

Kennten wir nun das »elektrochemische Aequivalent«, d. h. die Zahl, mit welcher man z. B. das per Minute entwickelte Volumen Knallgas multipliciren mufs, um die Stärke des Stromes nach absolutem magnetischem Maafse zu erhalten, so könnten wir mit dem Voltameter (für den gleichen Ort) sofort auch Ströme nach dem absoluten magnetischen Maafse messen. Dieser Factor k ist von Wilhem Weber[1]) bestimmt worden.

Schalten wir daher in einen Stromkreis eine Tangentenbussole und ein Wasservoltameter ein, so erhält man die Intensität des Stromes nach magnetischem Maafse:

$$\underset{\text{Tangentenbussole}}{\text{mit der}} \qquad \underset{\text{Voltameter}}{\text{mit dem}}$$

$$i = \frac{r\,T}{2\,n\,\pi}\,\mathrm{tg}\,\varphi = k\,v,$$

wenn wir mit v das per Minute entwickelte Volumen Knallgas bezeichnen.

Hieraus erhält man einfach:

1) W. Weber: Gauss und Weber: Resultate des magnetischen Vereins 1840.

$$T = \frac{k\,v\,.\,2\,n\,\pi}{r\,\mathrm{tg}\,\varphi}.$$

Die vollständige Formel, nach welcher die Beobachtungen zu berechnen sind, lautet:

$$T = \frac{k\,v\,.\,2\,n\,\pi \left\{ b - h\frac{\gamma}{\gamma^1} - e \left((1+\alpha t)\,760 \right) \right\}}{r\,\mathrm{tg}\,\varphi \left\{ 1 + \frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2} + \frac{1}{3}\frac{b^2}{r^2} - \frac{3}{4}\frac{\lambda^2}{r^2} \right\} \left\{ 1 + \frac{15}{4}\frac{\lambda^2}{r^3}\sin^2\varphi \right\}},$$

worin bezeichnen:

v das abgelesene Volumen Knallgas (per Minute),

b Barometerstand,

h die Höhe der Flüssigkeitssäule, über welcher das Gas aufgefangen wird,

γ, γ^1 das specifische Gewicht { der Flüssigkeit, des Quecksilbers,

e die der Temperatur t entsprechende Spannkraft der Wasserdämpfe,

a Breite des Querschnitts
b Höhe » »
r mittlerer Radius } des Multiplicators,

λ Abstand der Nadelpole (0,85 der Länge der Nadel).

Zwei vorläufige Beobachtungsreihen, die zur Prüfung der Methode angestellt wurden, ergaben bei den angewandten Apparaten als ganz befriedigend:

$$T = 1{,}925$$
$$T = 1{,}949$$
Mittel: $T = 1{,}937.$

Diese Zahlenwerthe haben indessen vorläufig noch weniger allgemeine Bedeutung, indem die Constante k wohl noch mit zu wenig Genauigkeit bekannt ist.

Die Ablesungen des Knallgasvolumens sind ebenfalls unsicher; man könnte indefs diese Schwierigkeit einfach so beseitigen, indem man ein Silbervoltameter benutzt und die Gewichtszunahme der negativen Elektrode bestimmt, die ziemlich bedeutend ausfallen würde, da das elektrochemische Aequivalent des Silbers ungefähr 12mal gröfser ist als das

jenige des Wassers und etwa 3mal gröfser als dasjenige des Kupfers und ferner überhaupt eine Wägung zu gröfserer Genauigkeit führt als die Volumenbestimmung beim Knallgas.

X. *Berichtigung zu meiner Abhandlung; von Julius Thomsen.*

»In diesen Annalen Bd. CXLIII, S. 532 hat sich ein Irrthum eingeschlichen, den ich hierdurch berichtige.

4. Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure.

R	(R, 2SH²Aq)	(R, 2SH²)
2$\overline{\text{Na}}$ Aq	15480^c	10720^c
$\overline{\overline{\text{Ba}}}$ Aq	15750	10990
2NH³Aq	12390	7640

Diese Zahlen sind aus meinen Versuchen No. 238 bis 244 in diesen Annalen Bd CXL, S. 528 abgeleitet nach der Formel

$$(R, 2SH^2) = (R, 2SH^2Aq) + 2(SH^2, Aq).$$

In der Berechnung hat sich aber anstatt des + ein — eingeschlichen und die Zahl 2 ist hinweggefallen, da nach Versuch No. 238

$$2(SH^2, Aq) = 9508^c$$

ist, mufs das Schema durch folgendes ersetzt werden:

4. Neutralisationswärme der Schwefelwasserstoffsäure.

R	(R, 2SH²Aq)	(R, 2SH²)
4$\overline{\text{Na}}$ Aq	15480^c	24980^c
$\overline{\overline{\text{Ba}}}$ Aq	15750	25260
2NH³Aq	12390	21900

Gleichzeitig berichtige ich einen Druckfehler Bd. CXLIII, S. 367, wo in der 7. Reihe Proc. anstatt pro mille steht.«

XI. *Elektrischer Tourbillon.*

Mit diesem Namen belegt Hr. W. Grüel hieselbst einen kleinen, von ihm erfundenen Apparat, welcher das von Hrn. Dr. Holtz entdeckte Rotationsphänomen[1]) in neuer Gestalt zur Anschauung bringt. Er besteht im Wesentlichen aus einem gläsernen Hohlkörper (Flasche, Kugel oder Cylinder), oben und unten versehen mit einer stählernen Axe, die in einer Pfanne leicht beweglich ist. Neben demselben befindet sich auf jeder Seite, von einer isolirenden Stütze getragen, ein Metallkamm oder sägenartig ausgezacktes Metallblech, dessen Spitzen in einer lothrechten Ebene liegen, und abwärts in einem horizontalen Stiel verlaufen. Um den Apparat in Rotation zu setzen, bringt man entweder den einen Stiel an den Conductor einer Elektrisirmaschine, während man den andern mit der Hand ableitend berührt, oder verbindet beide Stiele mit den Polen einer Elektromaschine. Hat man letztere zu seiner Verfügung, so kann man auch den drehbaren Hohlkörper unmittelbar zwischen deren Pole stellen, die dabei ohne sonderlichen Nachtheil in Kugeln endigen können. Stehen die Metallkämme oder im letzteren Fall, die Pole einander diametral gegenüber, so erfolgt die Rotation erst auf einen kleinen Anstofs, und dann mit gleicher Leichtigkeit sowohl in der einen, als in der anderen Richtung. Hat man aber die Kämme oder Pole aus dieser diametralen Linie rechts und links ein wenig abgelenkt, so beginnt der Körper von selbst zu rotiren, und zwar in dem Sinne, dafs die von dem elektrischen Strom getroffenen Theile abgestofsen werden.

Die Geschwindigkeit der Rotation ist, bei gehöriger Beweglichkeit des Apparats, in kurzer Zeit eine aufserordentlich grofse, so dafs gar nicht zu bezweifeln steht, man werde bei Anwendung einer Kugel mit zweckmäfsiger Seitenöffnung auf diese Weise einen *elektrischen Brummkreisel* darstellen können. P.

1) Ann. Bd. 139, S. 513.

Namenregister

zum

Jahrgang 1871

und

Ergänzungsband V.

(Die Bände 142, 143, 144 sind bezeichnet durch XII, XIII, XIV, der Ergänzungsband ist es durch E.)

A.

Anderssohn, A., Experimenteller Nachweis für den Luftgehalt im Wasser XIII, 142.

Andrews, Th., Historisches üb. d. Eiscalorimeter XII, 320. — Ueber d. bei Verbind. von Säuren und Basen entwickelte Wärme XIII, 101. — Ueb. d. Continuität d. gasigen u. flüssigen Zustände d. Materie E, 64. — Siehe Bunsen.

Ångström, J., Ueber d. Spectra d. einfachen Gase XIV, 300. — Siehe Wüllner.

B.

Bauer, M., Krystallform d. Scheelits XIII, 452.

Baumhauer, H., Nachträgl. Bemerkk. über Aetzfiguren auf Krystallen XII, 323.

Becker, K., Zur Lehre von den subjectiv. Farbenerscheinungen E., 305.

Beetz, W., Ueber d. Mess. d. inneren Widerstandes voltascher Ketten nach d. Compensationsmethode XII, 573. — Ueber d. Einwirk. d. Elektricität auf Flüssigkeitsstrahlen XIV, 443.

Bernstein, J., Ueb. elektr. Oscillationen im inducirt. Leiter XII, 54.

Bezold, W. v., Untersuch. über d. Elektrophor XIII, 52. — Ueb. d. Bildungsgesetz d. Lichtenberg'schen Figuren XIV, 337 u. 526.

Blaserna, Verschieb. d. Spectrallinien unter Wirk. d. Temperatur d. Prisma XIII, 655.

Bleekrode, L., Einfl. d. Concentrat. auf d. elektromot. Kraft zw. Salzlösungen XII, 611.

Bohn, C., Bemerk. über d. Eiscalorimeter XII, 618. — Apparat z. Herstell. verschiedn. Combinat. galvan. Elemente E, 636.

Boltzmann, L., Zur Priorität d. Auffind. d. Bezieh. zwischen d. zweiten Hauptsatz d. mechanisch. Wärmetheorie u. d. Princip. d. kleinst. Wirk. XIII, 211. — Siehe Clausius.

Bosscha, J. jun., Ueber. d. absolute Ausdehn. d. Quecksilbers nach Regnault's Versuchen E, 276. — Ueber d. scheinbare Ausdehn. d. Quecksilbers und d. Gang d. Quecksilberthermometers verglich. mit dem d. Lufttherm. nach Regnault's Versuchen E, 444.

Boussinggault, J., Ueb. d. Gefrieren d. Wassers XIV, 326.

Budde, E., Neues Experiment u. einige Bemerkk. z. Theorie des Leidenfrost'schen Tropfens XII, 158. — Einwirk. d. Lichts auf Brom u. Chlor XIV, 213.

Bunsen, R., Bemerkungen zu Andrew's Notiz über d. Eiscalorimeter XII, 616.

C.

Christiansen, O., Ueb. d. Brechungsverhältn. d. Fuchsins XIII, 250.

Clausius, R., Ueber d. Zurückführ. d. zweiten Hauptsatzes d. mechan. Wärmetheorie auf allgem. mechan. Principien XII, 433. — Bemerk. zu d. Prioritätsreclamation Boltzmann's XIV, 265. — Siehe Boltzmann.

Colding, A., Bemerk. zu Witte's Theorie d. Meeresströmungen XII, 621.
Colley, R., Ueber d. Leidenfrost'sche Phänomen XIII, 125.

D.

Dove, H. W., Ueber d. Farben dicker (doppelbrechender) Platten XIII, 335. — Ueber d. subjectiv. Farben an d. Doppelbildern farbiger Platten XIII, 491.
Depretz, s. Radau.
Dupré, A. u. Page, F. J. M., Ueb. d. specif. Wärme, Mischungswärme u. Ausdehn. v. Gemischen aus Alkohol u. Wasser E., 221.

E.

Edlund, E, Unters. über d. elektromot. Kräfte beim Contact verschiedn. Metalle u. d. Veränder. dieser Kräfte durch d. Wärme XIII, 404 u. 534.

F.

Feddersen, W., Erwiderung an Knochenhauer XII, 476.
Feussner, W., Zwei neue Methoden zur Höhenmess. von Wolken XIV, 456.
Forster, A., Studien üb. d. Färbung d. Rauchquarze XIII, 173. — Zur Kenntn. d. Phosphorescenz durch Temperatur-Erhöhung, XIII, 658. — Merkwürd. Beobacht. am Goldblatt-Elektroskop XIV, 439.
Frölich, O., Ueber d. kugelförmige Elektrodynamometer XIII, 643.

G.

Gerland, F., Ueber d. Einwirk. d. Lichts auf Chlorophyll. XIII, 585.
Gerland, F. u. Rauwenhoff, N. W. P., Beitr. z. Kenntn. d. Chlorophylls und einiger seiner Derivate XIII, 231.
Groth, P., Apparate u. Beobachtungsmethoden für krystallographisch-optische Untersuchungen XIV, 34.
Grüel, W., Elektr. Tourbillon XIV, 644.

H.

Hagenbach, E., Ueb. d. Schmelzung bleierner Geschosse durch Aufschlagen auf eine Eisenplatte XIII, 153.
Hansemann. G., Ueber d. innere Beschaffenheit der Gase XIV, 82.
Heim, A., Ueber Gletscher E, 30.
Heller, A., Ueber ein Barometer ohne Quecksilber XII, 311. — Siehe Seebeck.
Hermann, L., Ueber d. elektromot. Kraft d. Induction in flüss. Leitern XII, 586.

J.

Jehn, s. Rath.
Jochmann, E., Ueb. Zurückwerfung u. Brechung d. Lichts durch dünne Metallschichten, E, 620.

K.

Ketteler, E., Ueber d. Einfl. d. astronomischen Bewegungen auf d. opt. Erscheinungen: 1) Zum Doppler'schen Princip XIV, 110. — 2) Die Aberration d. Lichtbrechung XIV, 287. — 3) Zur Theorie d. einfach brechend. Mittel mit extraordinärem Strahl XIV, 363. — 4) Erweiterung d. Doppler'schen Princips XIV, 550.
Kirchhoff, G., Zur Theorie des in e. Eisenkörper inducirten Magnetism. E., 1.
Knochenhauer, K. W., Ueber d. Nebenstrom E., 146 u. 470. — Siehe Feddersen.
Kober, J., Ueber d. angebl. Dunstbläschen in d. Atmosphäre XIV, 395.
Kohlrausch, F., Drei Methoden d. Widerstandsbestim. mit inducirt. Strömen XII, 418. — Das Weber'sche compensirte Magne-

tometer z. Bestimm. d. erdmagnet. Intensität XII, 547. — Eine durch Dispersion hervorgebrachte stereosk. Erscheinung XIII, 144. — Einfaches Mittel, d. Ablenkung u. Zerstreuung e. Lichtstrahls zu vergrößern XIII, 147.

Koosen, J. H., Verwend. d. übermangans. Kali in d. galvan. Kette XIV, 627.

Krebs, G., Apparate z. Demonstration d Satzes vom Parallelogramm d. Kräfte u. d. Gesetze d. Gleichgewichts auf d. schiefen Ebene XII, 398.

Kundt, A., Ueb. d. anomale Dispersion d. Körper m. Oberflächenfarben XII, 163 u. XIII, 149. — Zweite Mittheilung darüber XIII, 259. — Dritte XIV, 128.

Kurz, A., Quecksilberbarometer ohne Luftleere XII, 315. — Apparat für d. Trägheitsmoment XIII, 480. — Optische Erscheinungen, die durch zwei rasch sich drehende Körper hervorgerufen werden E., 653.

L.

Lamansky, S., Ueb. d. Gränzen d. Empfindlichk. d. Auges für Spectralfarben XIII, 633.

Lang, V. v., Ueber d. anomale Dispersion spitzer Prism. XIII, 269.

Lasaulx, A. v., Beitr. z. Mikromineralogie XIV, 142.

Lenz, R., Ueb. einige Eigenschaften d. auf galvan. Wege niedergeschlag. Eisens E, 242.

Listing, J. B., Ueb. e. neues Mikroskop von R. Winkel, XII, 479. — Ueb. d. Huyghens'sche Ocular XII, 591.

Lommel, E., Ueber Fluorescenz XIII, 26. — Erythroskop u. Melanoskop XIII, 483. — Ueber d. Verhalt. d. Chlorophylls z. Licht XIII, 568. — Gefärbte Gelatinblättchen als Objecte für d. Spectroskop XIII, 656.

M.

Marangoni, C., Ueber d. Ausbreit. d. Tropfen e. Flüssigk. auf d. Oberfläche einer anderen XIII, 337.

Maxwell, J. C., Farbiger Bogen auf e. Eisfläche E, 656.

Mayer, A., Ueber d. alkohol. Gährung u. d. Ernährung d. Bierhefen XII, 293.

Menzzer, Ueb. d. Zusammenhang d. Configurat. d. festen Landes u. d. Lage d. magnet. Pole d. Erde E, 592.

Meyer, O. E., Pendelbeobachtungen XII, 481. — Ueber d. innere Reibung d. Gase XIII, 14.

Mohr, F., Ableitung d. Wärmeverhältn. d. Gase bei constantem Druck u. Volum aus d. mechan. Wärmetheorie XII, 477.

Mousson, A., Bemerkk. über d. Theorie d. Cupillar-Erscheinungen XII, 405.

Müller, J., Anwend. v. Hohlspiegeln für d. Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung XIII, 496. — Chromat. Polarisation d. Hagelkörner XIV, 333.

Müller, J. J., Ueber d. Grün d. Blätter XII, 615.

Müller, W., Ueb. d. Abschwäch. d. chem. Kraft d. Wasserstoffs u. Kohlenoxyds bei d. Reduction d. Eisenoxydoxyduls durch Beimeng. fremd. Gase XIV, 609.

Musaeus, W., Neue vortheilhafte Erregungsweise d. Influenzmaschinen XIII, 282. — Verbesserung d. Holtz'schen Influenzmaschine mit entgegengesetzt rotirenden Scheiben XIII, 285.

N.

Narr, F., Ueber d. Erkaltung u. Wärmeleitung in Gasen XII, 123.

O.

Obermann, J., Bemerk. üb. Fluorescenz XIII, 660.

Oettingen, A. J. v., Ueber das bei d. umkehrbaren Kreisprocefs permanenter Gase zu erreichende Arbeitsquantum E, 540.

Oppel, J., Der Kukuksruf in akust. Beziehung XIV, 307. — Ueber d. Ton d. Ohrenklingens XIV, 476.

P.

Page, s. Dupré.
Peterin, J., Ueber d. Bildung elektr. Ringfiguren durch d. Strom d. Influenzmaschine XII, 539.
Pfaff, F., Ueber d. Gehalt d. Gesteine an mechan. eingeschloss. Wasser u. Kochsalz XIII, 610.
Pfaundler, L., Elementare Ableit. d. Grundgleich. d. dynam. Gastheorie XIV, 428.
Pincus, Ungewöhnl. Ozonbildung XIV, 480.
Planeth, H., Resonirende Flammen, XIV, 639.
Priwoznik, E., Ueber Chorzinkammon in Leclanché's Braunstein-Elementen XII, 467.

Q.

Quincke, G., Optische Experimental-Untersuchungen: 12) Ueb. d. Aendr. d. Phase bei d. Brechung der Lichtwellen XII, 177. — 13) Ueber d. Aendr. d. Phase bei d. Reflex. d. Lichtwellen XII, 192. — 14) Ueber Newton's Farbenringe zw. Glas u. Metall XII, 380. — Ueber Elektrolyse u. Elektricitätsleitung XIV, 1 u. 161.

R.

Radau, Wärmeleitung in geschichteten Flüssigkk. nach Derpretz XII, 626.
Rammelsberg, C., Zusammensetzung der Chabasits XII, 476. — Ueber d. Zusammsetz. d. natürl. Tantal- u. Niobverbindungen, zunächst d. Tantals, Columbits u. Pyrochlors XIV, 56 u. 191.
Rath, G. vom, Ueber d. Erdbeben von Cosenza XIII, 306. — Mineralogische Mittheilungen: 44) Krystallf. d. Humits E, 321. — 45) Vorkommen von Monazit am Laacher See E, 413. — 46) Neues Vorkomm. von Babingtonit E, 420. — 47) Beitr. z. Kenntn. d. Winkel d. Albits E, 425. — 48) Ueb. d. Winkel d. Monticellits E, 434. — 49) Das Scalenoëder R_4 beobachtet an Kalkspathkrystll. von Alston Moor E, 438. — 50) Ueb. d. chem. Zusammensetz. d. Kalknatronfeldspäthe XIV, 219. — 51) Chem. Zusammensetz. einiger Orthoklase XIV, 375. — 52) Ueb. d. Ersbyrit von Pargas XIV, 384. — 53) Vorkomm. v. Sahlit in d. Pennischen Alpen XIV, 387. — 54) Interessanter Wollastonit-Auswürfling vom Monte-Somma XIV, 390. — 55) Ueber d. Allophan von Dehrn XIV, 393. — 56) Ueb. Humitkrystalle von Nya-Kopparberg XIV, 563. — 57) Gadolinit im Radauthal XIV, 576. — 58) Zwillingskrystall von Zinkoxyd XIV, 580. — 59) Eisenkies von Chichiliane XIV, 582. — 60) Ueb. d. Astrakanit (Simonyit) von Stafsfurth XIV, 586. — Anmerkungen. Zusammensetz. d. Babingtonit von Herbornseelbach, nach Dr. Jehn XIV, 594. — 2) Do. d. Epxenits von Hitteroe, nach Demselben XIV, 595. — 3) Ein zweiter Perowskitkrystall vom Wildkreuzjoch XIV, 595. — 4) Zinnstein im grönländ. Kryolith XIV, 596.
Rauwenhoff, s. Gerland.
Recknagel, G., Das physikal. Verhalt. d. Kohlensäure E, 563.
Regnault, V., Neues Manometer z. Messung hoher Gasdrucke XIII, 397. — Siehe Bosscha.
Reichert, E., Einfacher Thermoregulator XIV, 467.
Reinsch, P., Ueber d. mikroskop. Structur d. Hagelkörner XII, 623.
Reusch, E., Bezeichn. d. Hemiëdrie bei Anwend. d. stereograph. Projection XII, 46.
Riefs, P., Ueb. d. Wirk. d. Nebenströme d. elektr. Batterie auf d. Hauptstrom und aufeinander XIII, 195.
Roscoe, H. E. u. Thorpe, F. E., Ueb. d. Beziehungen zw. d. Son-

neuhöhe u. d. chem. Intensität d. Gesammt-Tageslichts bei unbewölkt. Himmel E, 177.
Rose, G., Ueb. d. Zusammenhang zw. hemiëdr. Krystallf. u. thermoelektr. Verhalt. beim Eisenkies u. Kobaltglanz XII, 1.
Rossetti, F., Ueber d. Dichtigkeitsmax. u. d. Ausdehn. d. destillirt. Wassers, d. Wassers aus d. adriat. Meer u. einig. Salzlösungen E, 258.

S

Schellbach, K. G., Apparat zur Ermittl. d. Gesetze d. Luftwiderstandes XIII, 1.
Schmid, E. E., Mineralog. Mittheilungen: 1. Whewellit XII, 111. — 2. Desmin XII, 115. — 3. Mesolith XIII, 118.
Schmulewitsch, J., Ueber d. Einfl. d. Wärme auf d. Elasticität d. Kautschuks XIV, 280.
Schneebeli, H., Ueber d. Stofs elast. Körper u. numerische Bestimm. d. Stofszeit XIII, 239. — Die Wärmeverhältnisse in tönend. Luftsäulen XIV, 335. — Bestim. d. horizont. Componente d. Erdmagnetism. auf chem. Wege XIV, 640.
Schönn, L., Ueber d. Anwend. cylindr. Linsen bei Spectralbeobb. XIV, 334. — Zur Passivität d. Eisens u. zur Elektrolyse E, 319.
Schröder, H., Ueber d. Bedingungen, von welchen d. Entwickl. v. Gas- u. Dampfblasen abhängig ist E, 87.
Schüller, J. H., Ueber d. specif. Wärmen d. Flüssigkeitsgemische E, 116 u. 192.
Schultz-Sellack, C., Ueber d. Lichtempfindlichkeit d. Silberhaloïdsalze u. d. Zusammenhang zw. opt. u. chem. Lichtabsorption XIII, 161. — Oberflächenreinheit von Eiweifs- u. Tanninschichten u. Anwend. in d. Photographie XIII, 171. — Ueber d. chem. u. mechan. Veränd. d. Silberhaloïdsalze durch das Licht XIII, 439. — Ueb. d. Färb. d. trüben Medien u. d. sog. farbige Photographie XIII, 449. — Bemerkk. gegen Wernicke XIV, 331.
Schwedoff, Th., Ueber d. Vertheil. d. Elektricität an d. Scheiben d. Holtz'schen Maschine u. über e. vortheilhafte Abändr. in deren Einrichtung XIV, 597.
Secchi, P., Neue Methode, die Sonne spectroskopisch zu beobachten XIII, 154.
Seebeck, A., Bemerk. über Heller's Aufsatz, die Intensitätsmess. des Schalls betreff. XII, 474.
Sellmeier, Zur Erklär. d. abnormen Farbenfolge i. Spectrum einiger Substanzen XIII, 272.
Sinsteden, W., Ueber d. Wirkungsweise d. dynamo-elektr. Inductionsapparats u. d. v. Wheatstone angegebn. Querdrahts in demselben E, 648.
Sirks, J. L., Refraction u. Dispersion d. Selens XIII, 429.
Soret, L., Ueber d. anomale Dispersion einiger Substanzen XIII, 325.
Stamkart, F. J., Ueber d. Bestimmungsweise d. Dichtigkeit e. Flüssigkeit in e. geschloss. Raum XIV, 470.
Stein, W., Zur Theorie d. Körperfarben XIV, 260.
Streintz, H., Uebt d. Mond einen nachweisbar. Einfl. auf meteorologische Erscheinungen? E, 603.

T.

Thomsen, J., Thermo-chem. Untersuchung. XII, 337; XIII, 354 u. 497. — Zusammenstell. ihrer Resultate XIII, 523. — Berichtigung zu meiner Abhandlung XIV, 643.
Thorpe, J. E., Bemerk. über d. von Zettnow beschriebn. Chromoxychlorid XIV, 329. — Siehe Roscoe.
Töpler, A., Bemerk. über d. Anzahl d. Fundamentalpunkte e. beliebig Systems v. centrirten brechenden Kugelflächen XII, 232.

ıak, G., Zur Isomorphie
ı. Krystallsyst. XIII, 461.
d. Form. u. Zusammen-
Feldspäthe E, 174.

V.

E., Ueber d. Elasticität
ıchuks XIII, 88 u. 290. —
Wärme-Entwickl. beim
d. Kautschuks XIV, 274.
H., Ueber d. Spectren d.
XIII, 653.
ıng, H., Ein merkwürdi-
nnen, XII, 268. — Ueber
ılkrystallite XIII, 621. —
Veifs.

W.

ıhofen, A. v., Ueb. elek-
ıet. Tragkraft XII, 252. —
. Gränzen d. Gültigkeit d.
Jacobi'schen Gesetzes
61. — Bericht üb. e. neue
ɔsäule von grofser Wirk-
t XIII, 113.
uth, A., Neues Verfahren,
uctionsfactor e. Tangenten-
ɜ zu bestimm. E, 167.
, R., Ueber e. Verbind. v.
felsäure und Salpetersäure
02.
old, A., Zur Umkehrung
riumlinie XII, 321.
E., Ueber Vogelsang's
llite XII, 324.
cke, W., Ueb. d. Brechung
persion d. Lichts in Jod-,
u. Chlorsilber XII, 560. —
Schultz-Sellack.
H., Ueber d. Bestimm. d.
ıts e. Cubikdecimeters de-
Wassers bei 4° E, 15 —
le z. Füllung v. Barometer-
ohne Auskochen usw. XIV,

Wimmel, Th., Ueb. d. Bestimm. d. Schmelz- u. Erstarrungstemp. d. Fette XII, 471.
Witte, Zur Theorie d. Meeresströmungen XII, 281. — Siehe Colding.
Wüllner, A., Bemerkk. zu Thomsen's Versuchen über d. specif. Wärme wässrig. Lösungen XIII, 156. — Ueber d. Spectra einiger Gase in Geifsler'schen Röhren XIV, 481. — Erwidr. auf Ångström's Einwürfe XIV, 520.

Z.

Zenker, W., Ueber d. Beob. d. Sonnenprotuberanz. in monochromat. Licht XII, 172.
Zettnow, E., Ueb. d. Verbindd. d. essigsaur. Natrons mit Wasser XII, 306. — Herstell. e. Filtrirapparats nach Bunsen's Princip XII, 609. — Ueber chromsaures Chromoxychlorid XIII, 328. — Darstell. reiner Chromsäure XIII, 468. — Ueber d. spec. Gewicht derselben usw. XIII, 474. — Darstell. v. krystall. Chrom XIII, 477. — Darstell. v. Collodiumpapier XIV, 310.
Zirkel, F., Mikroskop. Zusammensetz. v. Thonschiefer u. Dachschiefer XIV, 319.
Zöllner, F., Ueber d. Einfl. d. Dichtigkeit u. Temp. auf d. Spectra glühend. Gase XII, 88. — Ueb. d. Periodicität u. heliograph. Verbreit. d. Sonnenflecke XII, 524. — Ueb. d. spectroskop. Beobachtung d. Rotation d. Sonne u. ein neues Reversionsspectroskop XIV, 449.
Zöppritz, K., Verhalt. d. Meerwassers in d. Nähe d. Gefrierpunkts u. die Statik d. Polarmeere E, 497

. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

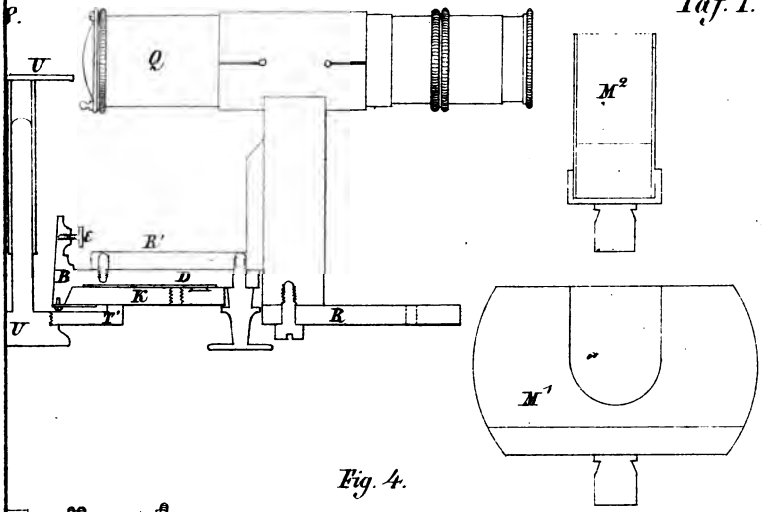


Fig. 4.

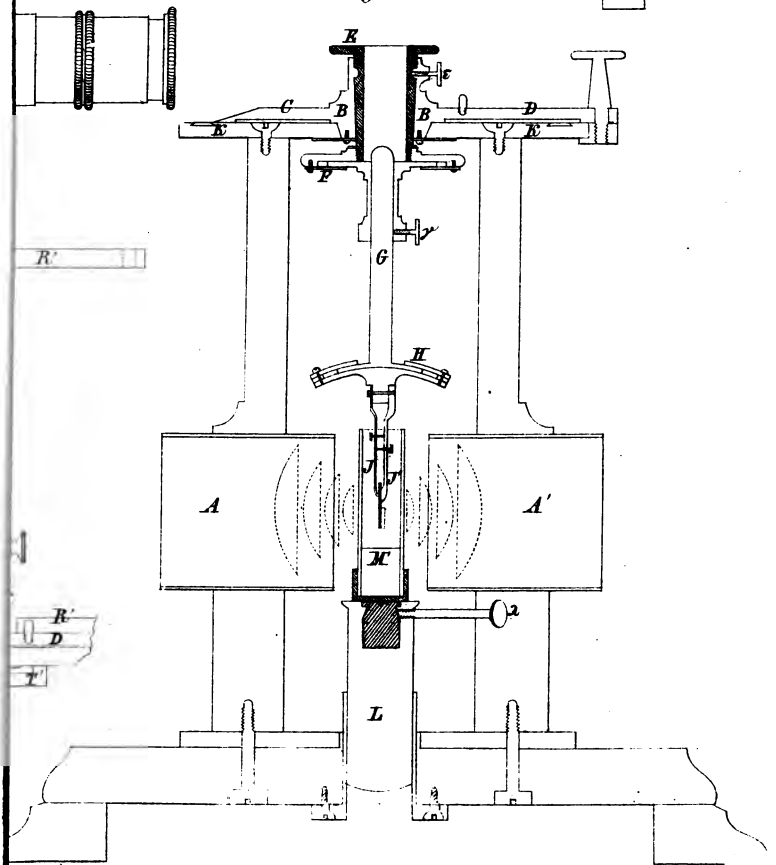


Fig. 3.

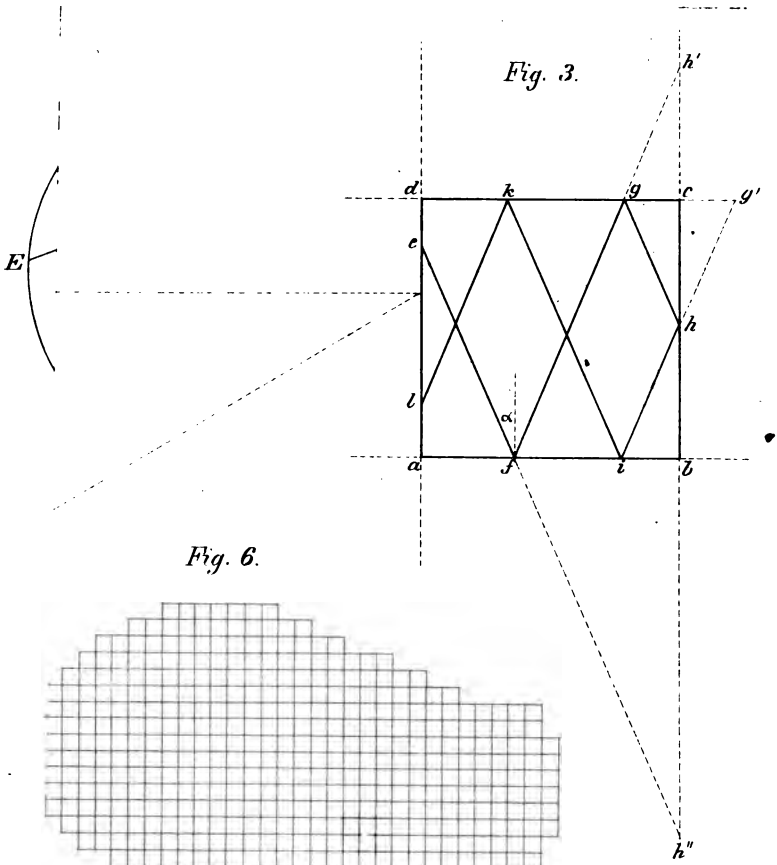
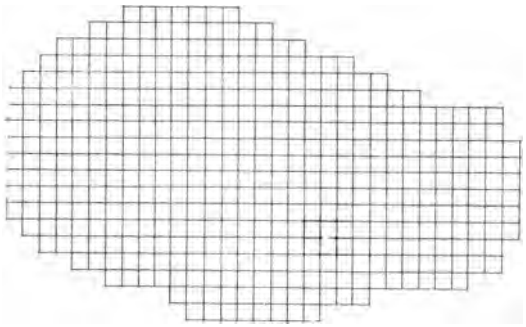
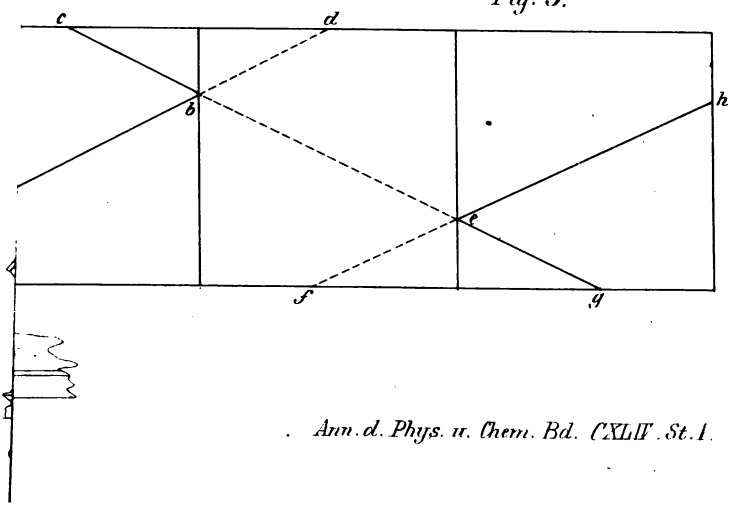


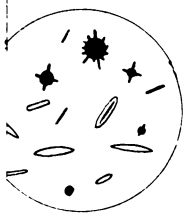
Fig. 6.

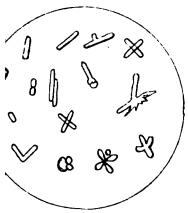


B

Fig. 5.







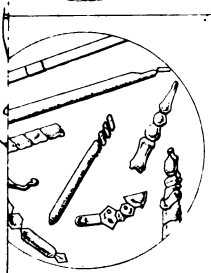


Fig. 21.

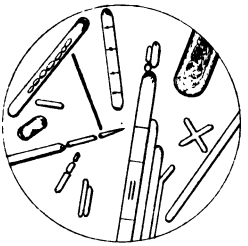


Fig. 23.

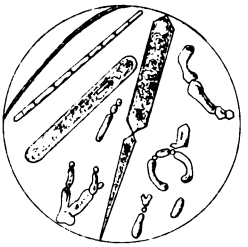


Fig. 24.

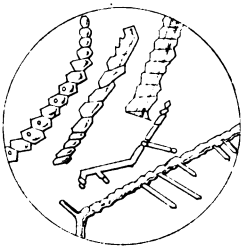


Fig. 25.

Fig.

Fig. 10.

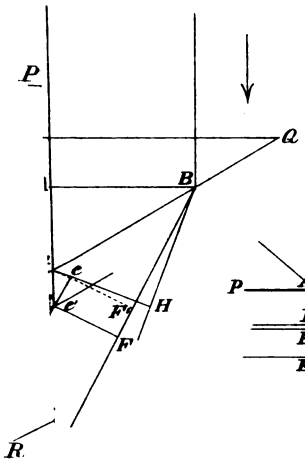


Fig. 13.

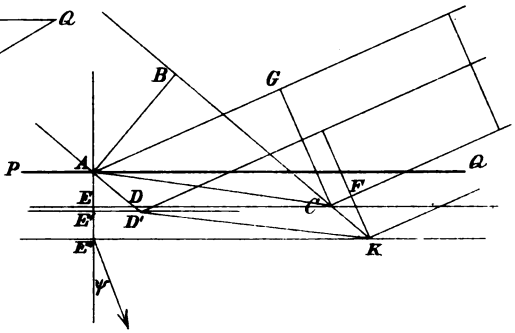


Fig. 14.

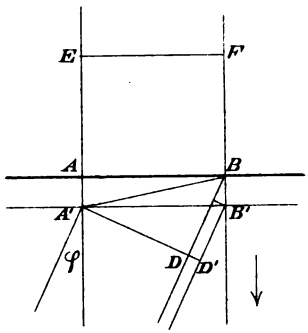


Fig. 12.

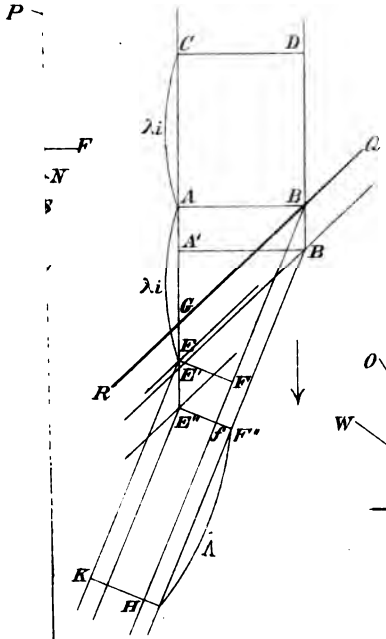
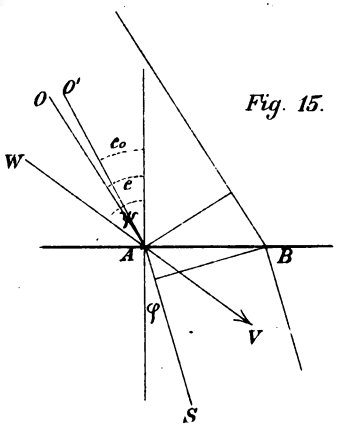
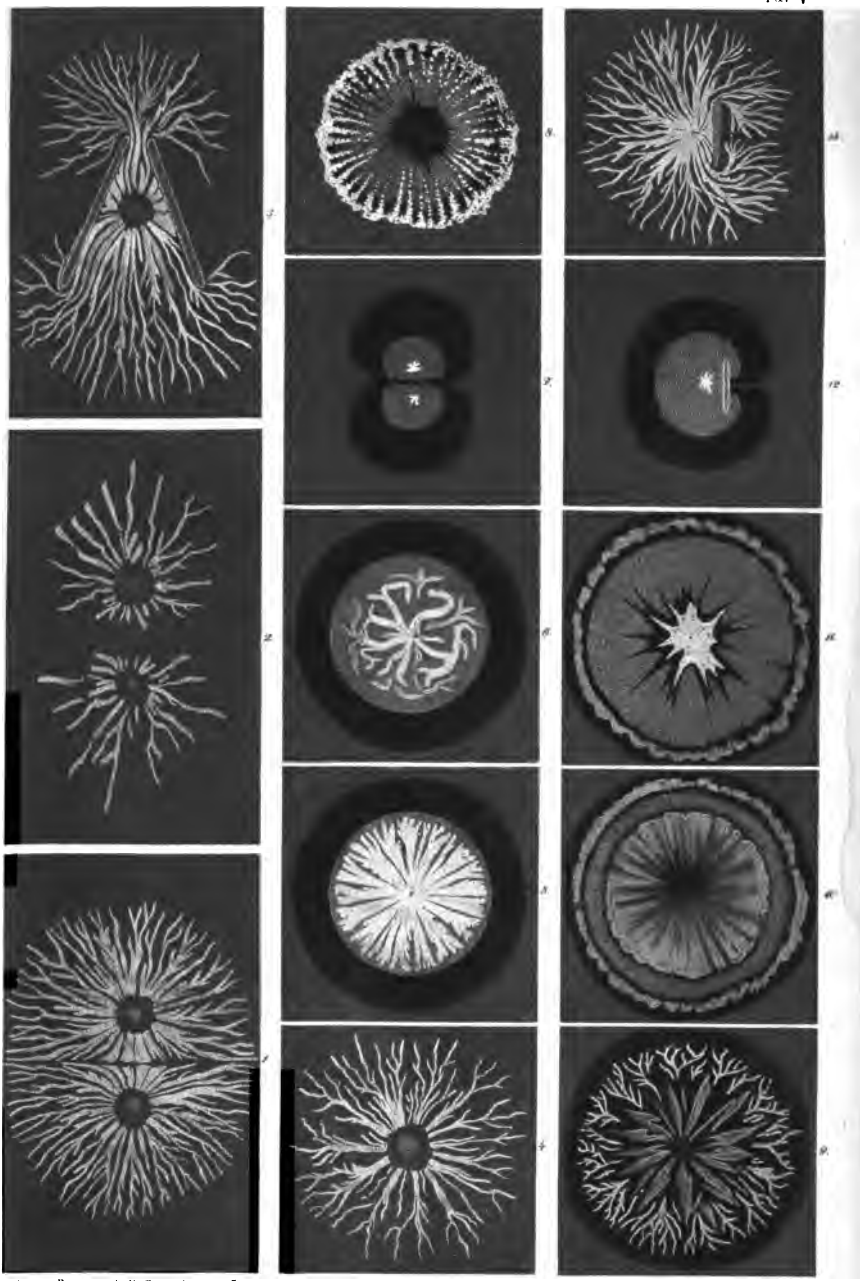
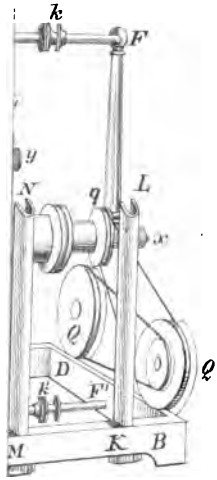


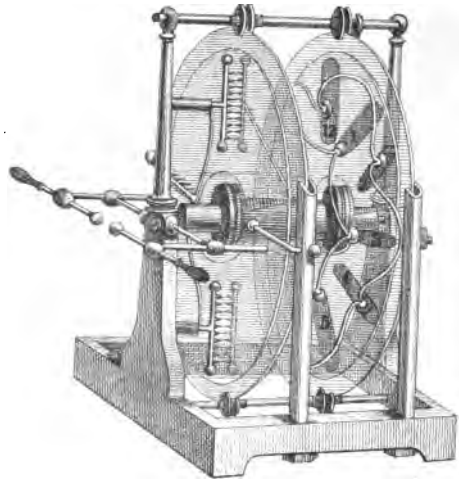
Fig. 15.

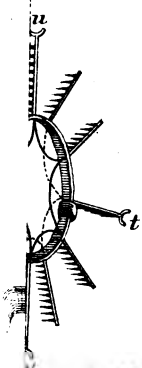




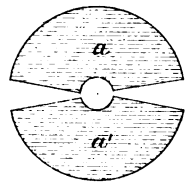
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 144 St. 3



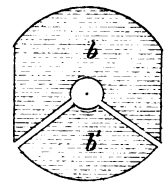




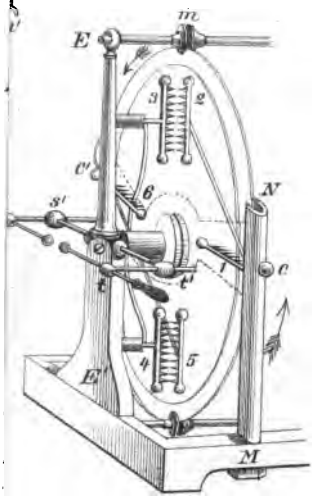
12.



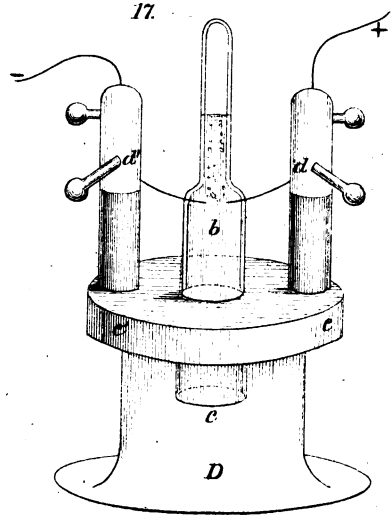
13.

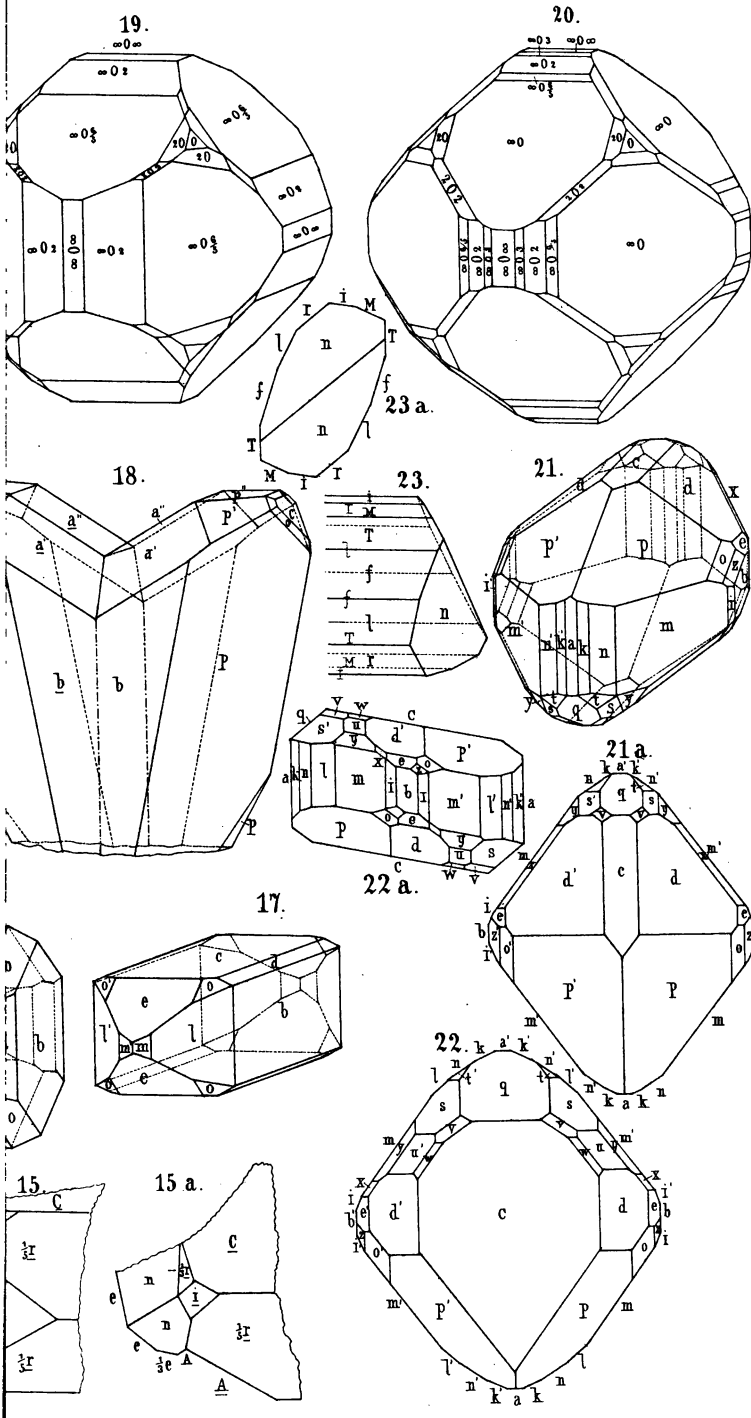


14.



17.




19.
20.
23 a.
18.
23.
21.
21 a.
22 a.
17.
22.
15.
15 a.